

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)





(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 215/14, A01N 43/42, C07D 215/18, 215/36, 217/22, 215/22, 215/26	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/12180 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. März 1998 (26.03.98)
--	-----------	--

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04894
(22) Internationales Anmeldedatum: 9. September 1997 (09.09.97)
(30) Prioritätsdaten:
196 38 486.9 20. September 1996 (20.09.96) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OTTEN, Martina [DE/DE]; Gunterstrasse 28, D-67069 Ludwigshafen (DE). GÖTZ, Norbert [DE/DE]; Schöfferstrasse 25, D-67547 Worms (DE). VON DEYN, Wolfgang [DE/DE]; An der Bleiche 24, D-67435 Neustadt (DE). ENGEL, Stefan [DE/DE]; Friedrich-Ebert-Strasse 13, D-65510 Idstein (DE). KAR-DORFF, Uwe [DE/DE]; D 3.4, D-68159 Mannheim (DE). PLATH, Peter [DE/DE]; Hans-Balcke-Strasse 13, D-67227 Frankenthal (DE). HILL, Regina, Luise [DE/DE]; Ziegelofenweg 40, D-67346 Speyer (DE). WITSCH, Matthias [DE/DE]; Wittelsbachstrasse 81, D-67061 Ludwigshafen (DE). MISSLITZ, Ulf [DE/DE]; Am Herzel 40, D-67433 Neustadt (DE). WESTPHALEN, Karl-Otto [DE/DE]; Mausbergweg 58, D-67346 Speyer (DE). WAL-

TER, Helmut [DE/DE]; Grünstadter Strasse 82, D-67283 Obrigheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, UZ, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

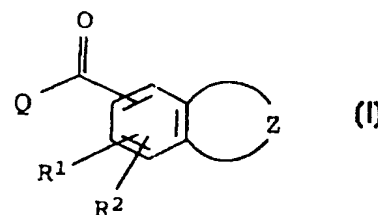
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: HETAROYL CYCLOHEXANEDIONE DERIVATIVES WITH HERBICIDAL EFFECT

(54) Bezeichnung: HETAROYL CYCLOHEXANDIONDERIVATE MIT HERBIZIDER WIRKUNG

(57) Abstract

Hetaroyl derivatives having the formula (I) are disclosed, as well as their salts useful in agriculture. In the formula, the variables have the following meanings: R¹, R² are hydrogen, nitro, halogen, cyano, rhodano, hydroxy, mercapto, optionally substituted and/or functionalised C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₆ alkylthio, C₁-C₆ alkylsulfinyl, C₁-C₆ alkylsulfonyl, C₁-C₆ alkoxy sulfonyl, or optionally substituted phenyl, phenoxy, phenylthio, phenylsulfinyl or phenylsulfonyl; Z is an optionally substituted, 4-membered, unsaturated, partially or completely saturated chain with three carbon atoms and one nitrogen atom; and Q is optionally substituted cyclohexan-1,3-dione linked at position 2. Also disclosed is a process for preparing the hetaroyl derivatives, agents containing the same, as well as the use of these derivatives or the agents containing the same for controlling undesirable plants.



(57) Zusammenfassung

Hetaroylderivate der Formel (I), in der die Variablen folgende Bedeutung haben: R¹, R² Wasserstoff, Nitro, Halogen, Cyano, Rhodano, Hydroxy, Mercapto, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Alkoxy sulfonyl, wobei die 6 letztgenannten Reste gegebenenfalls substituiert und/oder funktionalisiert sein können; Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylsulfinyl oder Phenylsulfonyl, wobei die 5 letztgenannten Reste gegebenenfalls substituiert sein können; Z gegebenenfalls substituierte viergliedrige ungesättigte, partiell oder vollständig gesättigte Kette, bestehend aus drei Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom; Q gegebenenfalls substituiertes, in 2-Position verknüpftes Cyclohexan-1,3-dion; sowie deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze. Verfahren zur Herstellung der Hetaroylderivate, Mittel, welche diese enthalten, sowie die Verwendung dieser Derivate oder diese enthaltenden Mittel zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

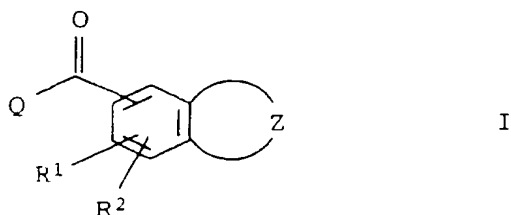
HETAROYL-CYCLOHEXANDIONDERIVATE MIT HERBIZIDER WIRKUNG

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Hetaroylderivate der Formel I

10



15

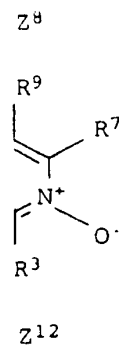
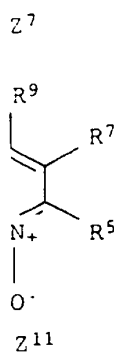
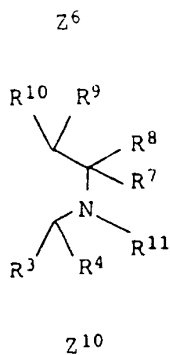
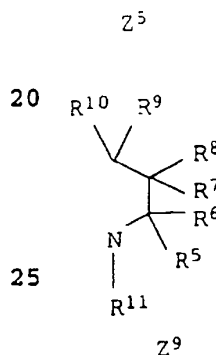
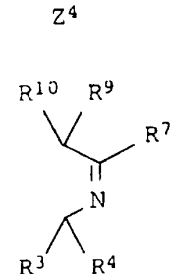
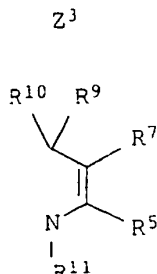
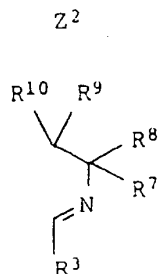
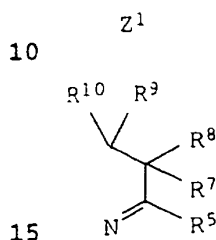
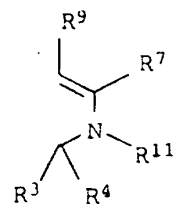
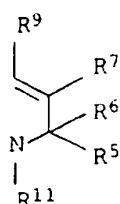
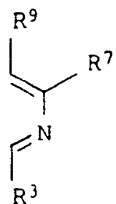
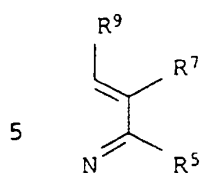
in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 20 R^1, R^2 Wasserstoff, Nitro, Halogen, Cyano, Rhodano, Hydroxy, Mercapto, C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Halogenalkyl, C_2-C_6 -Alkenyl, C_2-C_6 -Alkinyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Halogenalkoxy, C_2-C_6 -Alkenyloxy, C_2-C_6 -Alkinyloxy, C_1-C_6 -Alkylthio, C_1-C_6 -Halogenalkylthio, C_2-C_6 -Alkenylthio, C_2-C_6 -Alkinylthio, C_1-C_6 -Alkylsulfinyl, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfinyl, C_2-C_6 -Alkenylsulfinyl, C_2-C_6 -Alkinylsulfinyl, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfonyl, C_2-C_6 -Alkenylsulfonyl, C_2-C_6 -Alkinylsulfonyl, C_1-C_6 -Alkoxysulfonyl, C_1-C_6 -Halogenalkoxysulfonyl, C_2-C_6 -Alkenyloxysulfonyl, C_2-C_6 -Alkinyloxysulfonyl, Phenyl, Phenyloxy, Phenylthio, Phenylsulfinyl oder Phenylsulfonyl, wobei die fünf letzt-
- 25 genannten Substituenten partiell oder vollständig halogeniert sein können und ein bis drei der folgenden Gruppen tragen können:
- 30 Nitro, Cyano, Hydroxy, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy;
- 35

40 Z ein Baustein aus der Gruppe Z^1 bis Z^{12}

45

45



30 wobei

R^3, R^5, R^7, R^9

35 Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, C_2-C_4 -Alkenyl, C_2-C_4 -Alkynyl, C_2-C_4 -Alkenyloxy, C_2-C_4 -Alkynyloxy, C_2-C_4 -Alkenylthio, C_2-C_4 -Alkynylthio, C_1-C_4 -Alkylsulfinyl, C_1-C_4 -Halogenalkylsulfinyl, C_2-C_4 -Alkenylsulfinyl, C_2-C_4 -Alkynylsulfinyl, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl, C_1-C_4 -Halogenalkylsulfonyl, C_2-C_4 -Alkenylsulfonyl, C_2-C_4 -Alkynylsulfonyl, C_1-C_4 -Alkoxysulfonyl, C_1-C_4 -Halogenalkoxysulfonyl, C_2-C_4 -Alkenyloxysulfonyl, C_2-C_4 -Alkynyloxysulfonyl, $-NR^{12}R^{13}$, $-CO_2R^{12}$, $-CONR^{12}R^{13}$, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylsulfinyl oder Phenylsulfonyl bedeuten, wobei die fünf letzt-

45 genannten Substituenten partiell oder vollständig halogeniert sein können und ein bis drei der folgenden Gruppen tragen können:

3

Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl,
C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogen-
alkoxy;
sowie die unter R⁴ genannten Reste;

5

R⁴, R⁶, R⁸, R¹⁰

Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogen-
alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy,
C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylthio
bedeuten;

10

oder

eine -CR³R⁴-, -CR⁵R⁶-, -CR⁷R⁸-, -CR⁹R¹⁰-Einheit durch C=O
oder C=NR¹³ ersetzt sein kann;

15

R¹¹ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl,
C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Alkyl-
carbonyl, C₁-C₆-Halogenalkylcarbonyl, -CO₂R¹²,
-CONR¹²R¹³ oder SO₂R¹² bedeutet;

20

R¹² Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl,
C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl oder Phenyl be-
deutet, wobei der letztgenannte Rest partiell
oder vollständig halogeniert sein kann und ein
bis drei der folgenden Reste tragen kann:
Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl,
C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogen-
alkoxy;

25

30

R¹³ C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyl-
oxy, C₃-C₆-Alkynyloxy oder ein unter R¹² genann-
ter Rest bedeutet;

35 Q ein gegebenenfalls substituierter in 2-Stellung ver-
knüpfter Cyclohexan-1,3-dionring;

sowie deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.

40 Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung von
Verbindungen der Formel I, Mittel welche diese enthalten sowie
die Verwendung dieser Derivate oder diese enthaltende Mittel zur
Schadpflanzenbekämpfung.

45 Aus der Literatur, beispielsweise aus EP-A 283 261, sind
2-Hetaroylcyclohexandione bekannt.

Die herbiziden Eigenschaften der bisher bekannten Verbindungen sowie die Verträglichkeiten gegenüber Kulturpflanzen können jedoch nur bedingt befriedigen. Es lag daher dieser Erfindung die Aufgabe zugrunde, neue, insbesondere herbizid wirksame, Verbindungen mit verbesserten Eigenschaften zu finden.

Demgemäß wurden die Heteroaryl-derivate der Formel I sowie deren herbizide Wirkung gefunden.

10 Ferner wurden herbizide Mittel gefunden, die die Verbindungen I enthalten und eine sehr gute herbizide Wirkung besitzen. Außerdem wurden Verfahren zur Herstellung dieser Mittel und Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs mit den Verbindungen I gefunden.

15 Die Verbindungen der Formel I können je nach Substitutionsmuster ein oder mehrere Chiralitätszentren enthalten und liegen dann als Enantiomeren oder Diastereomergemische vor. Gegenstand der Erfindung sind sowohl die reinen Enantiomeren oder Diastereomeren als auch deren Gemische.

Die Verbindungen der Formel I können auch in Form ihrer landwirtschaftlich brauchbaren Salze vorliegen, wobei es auf die Art des Salzes in der Regel nicht ankommt. Im allgemeinen kommen die Salze derjenigen Kationen oder die Säureadditionssalze derjenigen Säuren in Betracht, deren Kationen, beziehungsweise Anionen, die herbizide Wirkung der Verbindungen I nicht negativ beeinträchtigen.

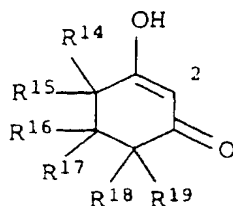
30 Es kommen als Kationen insbesondere Ionen der Alkalimetalle, vorzugsweise Lithium, Natrium und Kalium, der Erdalkalimetalle, vorzugsweise Calcium und Magnesium, und der Übergangsmetalle, vorzugsweise Mangan, Kupfer, Zink und Eisen, sowie Ammonium, das gewünschtenfalls ein bis vier C_1 - C_4 -Alkylsubstituenten und/oder einen Phenyl- oder Benzylsubstituenten tragen kann, vorzugsweise Diisopropylammonium, Tetramethylammonium, Tetrabutylammonium, Trimethylbenzylammonium, des weiteren Phosphoniumionen, Sulfoniumionen, vorzugsweise $Tri(C_1-C_4\text{-alkyl})$ sulfonium und Sulfoxoniumionen, vorzugsweise $Tri(C_1-C_4\text{-alkyl})$ sulfoxonium, in Betracht.

40 Anionen von brauchbaren Säureadditionssalzen sind in erster Linie Chlorid, Bromid, Fluorid, Hydrogensulfat, Sulfat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Nitrat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Hexafluorosilikat, Hexafluorophosphat, Benzoat sowie die Anionen von C_1 - C_4 -Alkansäuren, vorzugsweise Formiat, Acetat, Propionat und Butyrat.

5

Hervorzuheben sind die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I, wobei die Variable Q einen in 2-Stellung verknüpften Cyclohexan-1,3-dionring der Formel II darstellt,

5

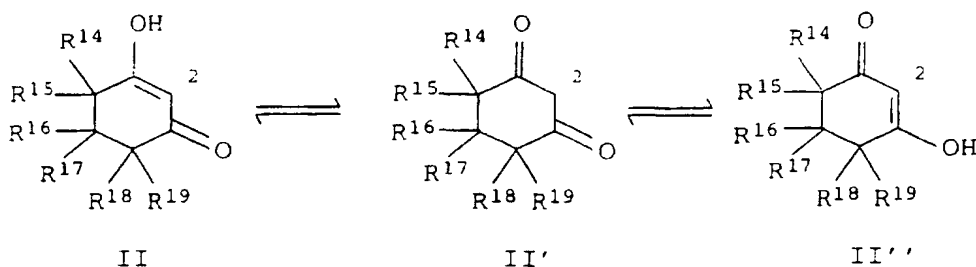


II

10

wobei II auch stellvertretend für die tautomeren Formen II' und II'' steht,

15



20

25 wobei

R¹⁴, R¹⁵, R¹⁷ und R¹⁹ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl stehen;

R¹⁶ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₃-C₄-Cycloalkyl steht, wobei die beiden letztgenannten Gruppen gegebenenfalls einen bis drei der folgenden Substituenten tragen können: Halogen, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkoxy;

30

oder

35

für Tetrahydropyran-3-yl, Tetrahydropyran-4-yl, Tetrahydrothiopyran-3-yl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 1,3-Oxathiolan-2-yl, 1,3-Oxathian-2-yl, 1,3-Dithiolan-2-yl oder 1,3-Dithian-2-yl steht, wobei die 6 letztgenannten Reste gegebenenfalls durch ein bis drei C₁-C₄-Alkylreste substituiert sein können;

40

R¹⁸ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxycarbonyl steht;

45

oder

R¹⁶ und R¹⁹ gemeinsam eine Bindung oder einen drei- bis sechs-
gliedrigen carbocyclischen Ring bilden;

oder

5

die -CR¹⁶R¹⁷-Einheit durch C=O ersetzt sein kann.

Die für die Substituenten R¹-R¹⁹ oder als Reste an Phenylringen
genannten organischen Molekülteile stellen Sammelbegriffe für
10 individuelle Aufzählungen der einzelnen Gruppenmitglieder dar.
Sämtliche Kohlenwasserstoffketten, also alle Alkyl-, Halogen-
alkyl-, Alkoxy-, Halogenalkoxy-, Alkylthio-, Halogenalkylthio-,
Alkylsulfinyl-, Halogenalkylsulfinyl-, Alkylsulfonyl-, Halogen-
alkylsulfonyl-, Alkoxysulfonyl-, Halogenalkoxysulfonyl-, Alkyl-
15 carbonyl-, Halogenalkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl-, Alkenyl-,
Alkenyloxy-, Alkenylthio-, Alkenylsulfinyl-, Alkenylsulfonyl-,
Alkenyloxysulfonyl-, Alkinyl-, Alkinyloxy-, Alkinylthio-,
Alkinylsulfinyl-, Alkinylsulfonyl- und Alkinyloxysulfonyl-Teile
können geradkettig oder verzweigt sein. Sofern nicht anders
20 angegeben tragen halogenierte Substituenten vorzugsweise ein
bis fünf gleiche oder verschiedene Halogenatome. Die Bedeutung
Halogen steht jeweils für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

Ferner bedeuten beispielsweise:

25

- C₁-C₄-Alkyl, sowie die Alkylteile von C₁-C₄-Alkylcarbonyl:
Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl,
2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl;

30

- C₁-C₆-Alkyl, sowie die Alkylteile von C₁-C₆-Alkylcarbonyl:
C₁-C₄-Alkyl, wie voranstehend genannt, sowie Pentyl, 1-Methyl-
butyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl,
1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl,
1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methyl-
35 pentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethyl-
butyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethyl-
butyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl,
1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-3-methylpropyl;

40

- C₁-C₄-Halogenalkyl, sowie die Halogenalkylteile von
C₁-C₄-Halogenalkylcarbonyl: einen C₁-C₄-Alkylrest wie vor-
stehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor,
Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Chlor-
methyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluor-
45 methyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl,
Chlordifluormethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl,
2-Iodethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-

7

- 2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl, 2-Fluorpropyl, 3-Fluorpropyl, 2,2-Difluorpropyl, 2,3-Difluorpropyl, 2-Chlorpropyl, 3-Chlorpropyl, 2,3-Dichlorpropyl, 2-Brompropyl, 3-Brompropyl, 3,3,3-Trifluorpropyl, 3,3,3-Trichlorpropyl, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropyl, Heptafluorpropyl, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethyl, 1-(Brommethyl)-2-bromethyl, 4-Fluorbutyl, 4-Chlorbutyl, 4-Brombutyl und Nonafluorbutyl;
- 10 C₁-C₆-Halogenalkyl, sowie die Halogenalkylteile von C₁-C₆-Halogenalkylcarbonyl: C₁-C₄-Halogenalkyl wie voranstehend genannt, sowie 5-Fluorpentyl, 5-Chlorpentyl, 5-Brompentyl, 5-Iodpentyl, Undecafluorpentyl, 6-Fluorhexyl, 6-Chlorhexyl, 6-Bromhexyl, 6-Iodhexyl und Dodecafluorhexyl;
- 15 C₁-C₄-Alkoxy, sowie die Alkoxyteile in C₁-C₄-Alkoxycarbonyl; Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy und 1,1-Dimethylethoxy;
- 20 C₁-C₆-Alkoxy, sowie die Alkoxyteile in C₁-C₆-Alkoxycarbonyl; C₁-C₄-Alkoxy wie voranstehend genannt, sowie Pentoxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 1,1-Dimethylpropoxy, 1,2-Dimethylpropoxy, 2,2-Dimethylpropoxy, 1-Ethylpropoxy, Hexoxy, 1-Methylpentoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 4-Methylpentoxy, 1,1-Dimethylbutoxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 1,3-Dimethylbutoxy, 2,2-Dimethylbutoxy, 2,3-Dimethylbutoxy, 3,3-Dimethylbutoxy, 1-Ethylbutoxy, 2-Ethylbutoxy, 1,1,2-Trimethylpropoxy, 1,2,2-Trimethylpropoxy, 1-Ethyl-1-methylpropoxy und 1-Ethyl-2-methylpropoxy;
- 25 30 C₁-C₄-Halogenalkoxy: einen C₁-C₄-Alkoxyrest wie voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Fluormethoxy, 35 Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Bromdifluormethoxy, 2-Fluorethoxy, 2-Chlorethoxy, 2-Brommethoxy, 2-Iodethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-2-fluorethoxy, 2-Chlor-2,2-difluorethoxy, 2,2-Dichlor-2-fluorethoxy, 2,2,2-Trichlorethoxy, Pentafluorethoxy, 2-Fluorpropoxy, 3-Fluorpropoxy, 2-Chlorpropoxy, 3-Chlorpropoxy, 2-Brompropoxy, 3-Brompropoxy, 2,2-Difluorpropoxy, 2,3-Difluorpropoxy, 2,3-Dichlorpropoxy, 3,3,3-Trifluorpropoxy, 3,3,3-Trichlorpropoxy, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropoxy, Heptafluorpropoxy, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethoxy, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethoxy, 1-(Brommethyl)-2-bromethoxy, 4-Fluorbutoxy, 4-Chlorbutoxy, 4-Brombutoxy und Nonafluorbutoxy;
- 40 45

- C₁-C₆-Halogenalkoxy: C₁-C₄-Halogenalkoxy wie voranstehend genannt, sowie 5-Fluorpentoxy, 5-Chlorpentoxy, 5-Brompentoxy, 5-Iodpentoxy, Undecafluorpentoxy, 6-Fluorhexoxy, 6-Chlorhexoxy, 6-Bromhexoxy, 6-Iodhexoxy und Dodecafluorhexoxy;
- 5 C₁-C₄-Alkylthio: Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio und 1,1-Dimethylethylthio;
- 10 C₁-C₆-Alkylthio: C₁-C₄-Alkylthio wie voranstehend genannt, sowie Pentylthio, 1-Methylbutylthio, 2-Methylbutylthio, 3-Methylbutylthio, 2,2-Dimethylpropylthio, 1-Ethylpropylthio, Hexylthio, 1,1-Dimethylpropylthio, 1,2-Dimethylpropylthio, 1-Methylpentylthio, 2-Methylpentylthio, 3-Methylpentylthio, 4-Methylpentylthio, 1,1-Dimethylbutylthio, 1,2-Dimethylbutylthio, 1,3-Dimethylbutylthio, 2,2-Dimethylbutylthio, 2,3-Dimethylbutylthio, 3,3-Dimethylbutylthio, 1-Ethylbutylthio, 2-Ethylbutylthio, 1,1,2-Trimethylpropylthio, 1,2,2-Trimethylpropylthio, 1-Ethyl-1-methylpropylthio und 1-Ethyl-2-methylpropylthio;
- 20 C₁-C₄-Halogenalkylthio: einen C₁-C₄-Alkylthioest wie voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Fluormethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlordifluormethylthio, Bromdifluormethylthio, 2-Fluorethylthio, 2-Chlorethylthio, 2-Bromethylthio, 2-Iodethylthio, 2,2-Difluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, 2,2,2-Trichlorethylthio, 2-Chlor-2-fluorethylthio, 2-Chlor-2,2-difluorethylthio, 2,2-Dichlor-2-fluorethylthio, Pentafluorethylthio, 2-Fluorpropylthio, 3-Fluorpropylthio, 2-Chlorpropylthio, 3-Chlorpropylthio, 2-Brompropylthio, 3-Brompropylthio, 2,2-Difluorpropylthio, 2,3-Difluorpropylthio, 2,3-Dichlorpropylthio, 3,3,3-Trifluorpropylthio, 3,3,3-Trichlorpropylthio, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylthio, Heptafluorpropylthio, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethylthio, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethylthio, 1-(Brommethyl)-2-bromethylthio, 4-Fluorbutylthio, 4-Chlorbutylthio, 4-Brombutylthio und Nonafluorbutylthio;
- 35 C₁-C₆-Halogenalkylthio: C₁-C₄-Halogenalkylthio wie voranstehend genannt, sowie 5-Fluorpentylthio, 5-Chlorpentylthio, 5-Brompentylthio, 5-Iodpentylthio, Undecafluorpentylthio, 6-Fluorhexylthio, 6-Chlorhexylthio, 6-Bromhexylthio, 6-Iodhexylthio und Dodecafluorhexylthio;

9

- C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl (C_1 - C_4 -Alkyl-S(=O)-): Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Propylsulfinyl, 1-Methylethylsulfinyl, Butylsulfinyl, 1-Methylpropylsulfinyl, 2-Methylpropylsulfinyl und 1,1-Dimethylethylsulfinyl;
- 5 C_1 - C_6 -Alkylsulfinyl: C_1 - C_4 -Alkylsulfinyl wie voranstehend genannt, sowie Pentylsulfinyl, 1-Methylbutylsulfinyl, 2-Methylbutylsulfinyl, 3-Methylbutylsulfinyl, 2,2-Dimethylpropylsulfinyl, 1-Ethylpropylsulfinyl, 1,1-Dimethylpropylsulfinyl, 1,2-Dimethylpropylsulfinyl, Hexylsulfinyl, 1-Methylpentylsulfinyl, 2-Methylpentylsulfinyl, 3-Methylpentylsulfinyl, 4-Methylpentylsulfinyl, 1,1-Dimethylbutylsulfinyl, 1,2-Dimethylbutylsulfinyl, 1,3-Dimethylbutylsulfinyl, 2,2-Dimethylbutylsulfinyl, 2,3-Dimethylbutylsulfinyl, 3,3-Dimethylbutylsulfinyl, 1-Ethylbutylsulfinyl, 2-Ethylbutylsulfinyl, 1,1,2-Trimethylpropylsulfinyl, 1,2,2-Trimethylpropylsulfinyl, 1-Ethyl-1-methylpropylsulfinyl und 1-Ethyl-2-methylpropylsulfinyl;
- 10 C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfinyl: C_1 - C_4 -Alkylsulfinylrest wie voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also Fluormethylsulfinyl, Difluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfinyl, Chlordifluormethylsulfinyl, Bromdifluormethylsulfinyl, 2-Fluorethylsulfinyl, 2-Chlorethylsulfinyl, 2-Bromethylsulfinyl, 2-Iodethylsulfinyl, 2,2-Difluorethylsulfinyl, 2,2,2-Trifluorethylsulfinyl, 2,2,2-Trichlorethylsulfinyl, 2-Chlor-2-fluorethylsulfinyl, 2-Chlor-2,2-difluorethylsulfinyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethylsulfinyl, Pentafluorethylsulfinyl, 2-Fluorpropylsulfinyl, 3-Fluorpropylsulfinyl, 2-Chlorpropylsulfinyl, 3-Chlorpropylsulfinyl, 2-Brompropylsulfinyl, 3-Brompropylsulfinyl, 2,2-Difluorpropylsulfinyl, 2,3-Difluorpropylsulfinyl, 2,3-Dichlorpropylsulfinyl, 3,3,3-Trifluorpropylsulfinyl, 3,3,3-Trichlorpropylsulfinyl, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylsulfinyl, Heptafluorpropylsulfinyl, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethylsulfinyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethylsulfinyl, 1-(Brommethyl)-2-bromethylsulfinyl, 4-Fluorbutylsulfinyl, 4-Chlorbutylsulfinyl, 4-Brombutylsulfinyl und Nonfluorbutylsulfinyl;
- 15 20 C_1 - C_6 -Halogenalkylsulfinyl: C_1 - C_4 -Halogenalkylsulfinyl wie voranstehend genannt, sowie 5-Fluorpentylsulfinyl, 5-Chlorpentylsulfinyl, 5-Brompentylsulfinyl, 5-Iodpentylsulfinyl, Undecafluorpentylsulfinyl, 6-Fluorhexylsulfinyl, 6-Chlorhexylsulfinyl, 6-Bromhexylsulfinyl, 6-Iodhexylsulfinyl und Dodecafluorhexylsulfinyl;
- 25 30 35 40 45

10

- C₁-C₄-Alkylsulfonyl (C₁-C₄-Alkyl-S(=O)₂): Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, 1-Methylethylsulfonyl, Butylsulfonyl, 1-Methylpropylsulfonyl, 2-Methylpropylsulfonyl und 1,1-Dimethylethylsulfonyl;
- 5 C₁-C₆-Alkylsulfonyl: C₁-C₄-Alkylsulfonyl wie voranstehend genannt, sowie Pentylsulfonyl, 1-Methylbutylsulfonyl, 2-Methylbutylsulfonyl, 3-Methylbutylsulfonyl, 2,2-Dimethylpropylsulfonyl, 1-Ethylpropylsulfonyl, 1,1-Dimethylpropylsulfonyl, 1,2-Dimethylpropylsulfonyl, Hexylsulfonyl, 1-Methylpentylsulfonyl, 2-Methylpentylsulfonyl, 3-Methylpentylsulfonyl, 4-Methylpentylsulfonyl, 1,1-Dimethylbutylsulfonyl, 1,2-Dimethylbutylsulfonyl, 1,3-Dimethylbutylsulfonyl, 2,2-Dimethylbutylsulfonyl, 2,3-Dimethylbutylsulfonyl, 3,3-Dimethylbutylsulfonyl, 1-Ethylbutylsulfonyl, 2-Ethylbutylsulfonyl, 1,1,2-Trimethylpropylsulfonyl, 1,2,2-Trimethylpropylsulfonyl, 1-Ethyl-1-methylpropylsulfonyl und 1-Ethyl-2-methylpropylsulfonyl;
- 10 C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl: einen C₁-C₄-Alkylsulfonylrest wie voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also Fluormethylsulfonyl, Difluormethylsulfonyl, Trifluormethylsulfonyl, Chlordifluormethylsulfonyl, Bromdifluormethylsulfonyl, 2-Fluorethylsulfonyl, 2-Chlorethylsulfonyl, 2-Bromethylsulfonyl, 2-Iodethylsulfonyl, 2,2-Difluorethylsulfonyl, 2,2,2-Trifluorethylsulfonyl, 2,2,2-Trichlorethylsulfonyl, 2-Chlor-2-fluorethylsulfonyl, 2-Chlor-2,2-difluorethylsulfonyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethylsulfonyl, Pentafluorethylsulfonyl, 2-Fluorpropylsulfonyl, 3-Fluorpropylsulfonyl, 2-Chlorpropylsulfonyl, 3-Chlorpropylsulfonyl, 2-Brompropylsulfonyl, 3-Brompropylsulfonyl, 2,2-Difluorpropylsulfonyl, 2,3-Difluorpropylsulfonyl, 2,3-Dichlorpropylsulfonyl, 3,3,3-Trifluorpropylsulfonyl, 3,3,3-Trichlorpropylsulfonyl, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylsulfonyl, Heptafluorpropylsulfonyl, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethylsulfonyl, 1-(Chormethyl)-2-chlorethylsulfonyl, 1-(Brommethyl)-2-bromethylsulfonyl, 4-Fluorbutylsulfonyl, 4-Chlorbutylsulfonyl, 4-Brombutylsulfonyl und Nonafluorbutylsulfonyl;
- 20 C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl: C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl wie voranstehend genannt, sowie 5-Fluorpentylsulfonyl, 5-Chlorpentylsulfonyl, 5-Brompentylsulfonyl, 5-Iodpentylsulfonyl, 6-Fluorhexylsulfonyl, 6-Bromhexylsulfonyl, 6-Iodhexylsulfonyl und Dodecafluorhexylsulfonyl;
- 25 C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl: C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl wie voranstehend genannt, sowie 5-Fluorpentylsulfonyl, 5-Chlorpentylsulfonyl, 5-Brompentylsulfonyl, 5-Iodpentylsulfonyl, 6-Fluorhexylsulfonyl, 6-Bromhexylsulfonyl, 6-Iodhexylsulfonyl und Dodecafluorhexylsulfonyl;
- 30 C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl: C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl wie voranstehend genannt, sowie 5-Fluorpentylsulfonyl, 5-Chlorpentylsulfonyl, 5-Brompentylsulfonyl, 5-Iodpentylsulfonyl, 6-Fluorhexylsulfonyl, 6-Bromhexylsulfonyl, 6-Iodhexylsulfonyl und Dodecafluorhexylsulfonyl;
- 35 C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl: C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl wie voranstehend genannt, sowie 5-Fluorpentylsulfonyl, 5-Chlorpentylsulfonyl, 5-Brompentylsulfonyl, 5-Iodpentylsulfonyl, 6-Fluorhexylsulfonyl, 6-Bromhexylsulfonyl, 6-Iodhexylsulfonyl und Dodecafluorhexylsulfonyl;
- 40 C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl: C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl wie voranstehend genannt, sowie 5-Fluorpentylsulfonyl, 5-Chlorpentylsulfonyl, 5-Brompentylsulfonyl, 5-Iodpentylsulfonyl, 6-Fluorhexylsulfonyl, 6-Bromhexylsulfonyl, 6-Iodhexylsulfonyl und Dodecafluorhexylsulfonyl;
- 45 C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl: C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl wie voranstehend genannt, sowie 5-Fluorpentylsulfonyl, 5-Chlorpentylsulfonyl, 5-Brompentylsulfonyl, 5-Iodpentylsulfonyl, 6-Fluorhexylsulfonyl, 6-Bromhexylsulfonyl, 6-Iodhexylsulfonyl und Dodecafluorhexylsulfonyl;

11

- C₁-C₄-Alkoxysulfonyl: Methoxysulfonyl, Ethoxysulfonyl, Propoxysulfonyl, 1-Methylethoxysulfonyl, Butoxysulfonyl, 1-Methylpropoxysulfonyl, 2-Methylpropoxysulfonyl und 1,1-Dimethylethoxysulfonyl;
- 5 C₁-C₆-Alkoxysulfonyl; C₁-C₄-Alkoxysulfonyl wie voranstehend genannt, sowie Pentoxysulfonyl, 1-Methylbutoxysulfonyl, 2-Methylbutoxysulfonyl, 3-Methylbutoxysulfonyl, 1,1-Dimethylpropoxysulfonyl, 1,2-Dimethylpropoxysulfonyl, 2,2-Dimethylpropoxysulfonyl, 1-Ethylpropoxysulfonyl, Hexoxysulfonyl, 1-Methylpentoxysulfonyl, 2-Methylpentoxysulfonyl, 3-Methylpentoxysulfonyl, 4-Methylpentoxysulfonyl, 1,1-Dimethylbutoxysulfonyl, 1,2-Dimethylbutoxysulfonyl, 1,3-Dimethylbutoxysulfonyl, 2,2-Dimethylbutoxysulfonyl, 2,3-Dimethylbutoxysulfonyl, 3,3-Dimethylbutoxysulfonyl, 1-Ethylbutoxysulfonyl, 2-Ethylbutoxysulfonyl, 1,1,2-Trimethylpropoxysulfonyl, 1,2,2-Trimethylpropoxysulfonyl, 1-Ethyl-1-methylpropoxysulfonyl und 1-Ethyl-2-methylpropoxysulfonyl;
- 10 C₁-C₄-Halogenalkoxysulfonyl: einen C₁-C₄-Alkoxysulfonylrest wie voranstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod substituiert ist, also z.B. Fluormethoxysulfonyl, Difluormethoxysulfonyl, Trifluormethoxysulfonyl, Chlordifluormethoxysulfonyl, Bromdifluormethoxysulfonyl, 2-Fluorethoxysulfonyl, 2-Chlorethoxysulfonyl, 2-Bromethoxysulfonyl, 2-Iodethoxysulfonyl, 2,2-Difluorethoxysulfonyl, 2,2,2-Trifluorethoxysulfonyl, 2-Chlor-2-fluorethoxysulfonyl, 2-Chlor-2,2-difluorethoxysulfonyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethoxysulfonyl, 2,2,2-Trichlorethoxysulfonyl, Pentafluorethoxysulfonyl, 2-Fluorpropoxysulfonyl, 3-Fluorpropoxysulfonyl, 2-Chlorpropoxysulfonyl, 3-Chlorpropoxysulfonyl, 2-Brompropoxysulfonyl, 3-Brompropoxysulfonyl, 2,2-Difluorpropoxysulfonyl, 2,3-Difluorpropoxysulfonyl, 2,3-Dichlorpropoxysulfonyl, 3,3,3-Trifluorpropoxysulfonyl, 3,3,3-Trichlorpropoxysulfonyl, 2,2,3,3,3-Pentafluorpropoxysulfonyl, Heptafluorpropoxysulfonyl, 1-(Fluormethyl)-2-fluorethoxysulfonyl, 1-(Chlormethyl)-2-chlorethoxysulfonyl, 1-(Brommethyl)-2-bromethoxysulfonyl, 4-Fluorbutoxysulfonyl, 4-Chlorbutoxysulfonyl, 4-Brombutoxysulfonyl und 4-Iodbutoxysulfonyl;
- 15 C₁-C₆-Halogenalkoxysulfonyl: C₁-C₄-Halogenalkoxysulfonyl wie voranstehend genannt, sowie 5-Fluorpentoxysulfonyl, 5-Chlorpentoxysulfonyl, 5-Brompentoxysulfonyl, 5-Iodpentoxysulfonyl, Undecafluorpentoxysulfonyl, 6-Fluorhexoxysulfonyl, 6-Chlorhexoxysulfonyl, 6-Bromhexoxysulfonyl, 6-Iodhexoxysulfonyl und Dodecafluorhexoxysulfonyl;
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45

12

C₂-C₄-Alkenyl, sowie die Alkenylteile von C₂-C₄-Alkenyloxy, C₂-C₄-Alkenylthio, C₂-C₄-Alkenylsulfinyl, C₂-C₄-Alkenylsulfonyl, C₂-C₄-Alkenyloxysulfonyl: Ethenyl, Prop-1-en-1-yl, Prop-2-en-1-yl, 1-Methylethenyl, Buten-1-yl, Buten-2-yl, Buten-3-yl, 1-Methyl-prop-1-en-1-yl, 2-Methyl-prop-1-en-1-yl, 1-Methyl-prop-2-en-1-yl und 2-Methyl-prop-2-en-1-yl;

C₂-C₆-Alkenyl, sowie die Alkenylteile von C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Alkenylthio, C₂-C₆-Alkenylsulfinyl, C₂-C₆-Alkenylsulfonyl, C₂-C₆-Alkenyloxysulfonyl: C₂-C₄-Alkenyl wie voranstehend genannt, sowie Penten-1-yl, Penten-2-yl, Penten-3-yl, Penten-4-yl, 1-Methyl-but-1-en-1-yl, 2-Methyl-but-1-en-1-yl, 3-Methyl-but-1-en-1-yl, 1-Methyl-but-2-en-1-yl, 2-Methyl-but-2-en-1-yl, 3-Methyl-but-2-en-1-yl, 1-Methyl-but-3-en-1-yl, 2-Methyl-but-3-en-1-yl, 3-Methyl-but-3-en-1-yl, 1,1-Dimethyl-prop-2-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-prop-1-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-prop-2-en-1-yl, 1-Ethyl-prop-1-en-2-yl, 1-Ethyl-prop-2-en-1-yl, Hex-1-en-1-yl, Hex-2-en-1-yl, Hex-3-en-1-yl, Hex-4-en-1-yl, Hex-5-en-1-yl, 1-Methyl-pent-1-en-1-yl, 2-Methyl-pent-1-en-1-yl, 3-Methyl-pent-1-en-1-yl, 4-Methyl-pent-1-en-1-yl, 1-Methyl-pent-2-en-1-yl, 2-Methyl-pent-2-en-1-yl, 3-Methyl-pent-2-en-1-yl, 4-Methyl-pent-2-en-1-yl, 1-Methyl-pent-3-en-1-yl, 2-Methyl-pent-3-en-1-yl, 3-Methyl-pent-3-en-1-yl, 4-Methyl-pent-3-en-1-yl, 1-Methyl-pent-4-en-1-yl, 2-Methyl-pent-4-en-1-yl, 3-Methyl-pent-4-en-1-yl, 4-Methyl-pent-4-en-1-yl, 1,1-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1,1-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-but-1-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1,2-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 1,3-Dimethyl-but-1-en-1-yl, 1,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1,3-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 2,2-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 2,3-Dimethyl-but-1-en-1-yl, 2,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 2,3-Dimethyl-but-3-en-1-yl, 3,3-Dimethyl-but-1-en-1-yl, 3,3-Dimethyl-but-2-en-1-yl, 1-Ethyl-but-1-en-1-yl, 1-Ethyl-but-2-en-1-yl, 1-Ethyl-but-3-en-1-yl, 2-Ethyl-but-1-en-1-yl, 2-Ethyl-but-2-en-1-yl, 2-Ethyl-but-3-en-1-yl, 1,1,2-Trimethyl-prop-2-en-1-yl, 1-Ethyl-1-methyl-prop-2-en-1-yl, 1-Ethyl-2-methyl-prop-1-en-1-yl und 1-Ethyl-2-methyl-prop-2-en-1-yl;

C₂-C₄-Alkynyl sowie die Alkynylreste von C₂-C₄-Alkinyloxy, C₂-C₄-Alkynylthio, C₂-C₄-Alkynylsulfinyl, C₂-C₄-Alkynylsulfonyl, C₂-C₄-Alkinyloxysulfonyl: Ethynyl, Prop-1-in-1-yl, Prop-2-in-1-yl, But-1-in-1-yl, But-1-in-3-yl, But-1-in-4-yl und But-2-in-1-yl;

13

C₂-C₆-Alkynyl, sowie die Alkynylreste von C₂-C₆-Alkynyloxy, C₂-C₆-Alkynylthio, C₂-C₆-Alkynylsulfinyl, C₂-C₆-Alkynylsulfonyl, C₂-C₆-Alkynyloxysulfonyl: C₂-C₄-Alkynyl wie voranstehend genannt, sowie Pent-1-in-1-yl, Pent-1-in-3-yl, Pent-1-in-4-yl, Pent-1-in-5-yl, Pent-2-in-1-yl, Pent-2-in-4-yl, Pent-2-in-5-yl, 3-Methyl-but-1-in-3-yl, 3-Methyl-but-1-in-4-yl, Hex-1-in-1-yl, Hex-1-in-3-yl, Hex-1-in-4-yl, Hex-1-in-5-yl, Hex-1-in-6-yl, Hex-2-in-1-yl, Hex-2-in-4-yl, Hex-2-in-5-yl, Hex-2-in-6-yl, Hex-3-in-1-yl, Hex-3-in-2-yl, 3-Methyl-pent-1-in-1-yl, 3-Methyl-pent-1-in-3-yl, 3-Methyl-pent-1-in-4-yl, 3-Methyl-pent-1-in-5-yl, 4-Methyl-pent-1-in-1-yl, 4-Methyl-pent-2-in-4-yl und 4-Methyl-pent-2-in-5-yl;

C₃-C₄-Cycloalkyl: Cyclopropyl und Cyclobutyl;

Alle Phenylringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder tragen ein bis drei Halogenatome und/oder eine Nitrogruppe, einen Cyanorest, einen Methyl-, Trifluormethyl-, Methoxy- oder Trifluormethoxy-substituenten.

In Hinblick auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I als Herbizide haben die Variablen vorzugsweise folgende Bedeutungen, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination:

R¹ Nitro, Halogen, Cyano, Rhodano, Hydroxy, Mercapto, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Alkynyloxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₂-C₆-Alkenylthio, C₂-C₆-Alkynylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₂-C₆-Alkenylsulfinyl, C₂-C₆-Alkynylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₂-C₆-Alkenylsulfonyl, C₂-C₆-Alkynylsulfonyl, C₁-C₆-Alkoxysulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkoxysulfonyl, C₂-C₆-Alkenyloxysulfonyl, C₂-C₆-Alkynyloxysulfonyl, Phenyl, Phenyloxy, Phenylthio, Phenylsulfinyl oder Phenylsulfonyl, wobei die fünf letztgenannten Substituenten partiell oder vollständig halogeniert sein können und ein bis drei der folgenden Gruppen tragen können: Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy; besonders bevorzugt Nitro, Halogen, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl oder Phenyl, wobei letztgenannter Rest unsubstituiert ist oder ein bis

14

drei Halogenatome und/oder eine Nitrogruppe, einen Cyano-
rest, einen Methyl-, Trifluormethyl-, Methoxy- oder Trifluor-
methoxysubstituenten tragen kann;

- 5 insbesondere bevorzugt Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy,
Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluor-
methoxy, Trifluormethoxy, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Tri-
fluormethylsulfonyl, Pentafluorethylsulfonyl oder Phenyl;

- R^2 Wasserstoff, Halogen oder C_1-C_6 -Alkyl;
10 besonders bevorzugt Wasserstoff, Chlor, Brom oder Methyl;

Z $Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5, Z^6, Z^7, Z^8, Z^9, Z^{10}, Z^{11}$ oder Z^{12} ;

- R^3, R^5, R^7, R^9 Wasserstoff, Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogen-
15 alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio,
 C_1-C_4 -Halogenalkylthio, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto,
 C_2-C_4 -Alkenyl, C_2-C_4 -Alkinyl, C_2-C_4 -Alkenyloxy, C_2-C_4 -Alkinyl-
oxy, C_2-C_4 -Alkenylthio, C_2-C_4 -Alkinylthio, C_1-C_4 -Alkyl-
sulfinyl, C_1-C_4 -Halogenalkylsulfinyl, C_2-C_4 -Alkenylsulfinyl,
20 C_2-C_4 -Alkinylsulfinyl, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl, C_1-C_4 -Halogen-
alkylsulfonyl, C_2-C_4 -Alkenylsulfonyl, C_2-C_4 -Alkinylsulfonyl,
 C_1-C_4 -Alkoxysulfonyl, C_1-C_4 -Halogenalkoxysulfonyl,
 C_2-C_4 -Alkenyloxysulfonyl, C_2-C_4 -Alkinyloxysulfonyl, $-NR^{12}R^{13}$,
 $-CO_2R^{12}$, $-CONR^{12}R^{13}$, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenyl-
25 sulfinyl oder Phenylsulfonyl bedeuten, wobei die fünf letzt-
genannten Substituenten partielle oder vollständig halo-
geniert sein können und ein bis drei der folgenden Gruppen
tragen können:

- Nitro, Cyano, Hydroxy, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl,
30 C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy;
besonders bevorzugt Wasserstoff, Halogen, C_1-C_4 -Alkyl,
 C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, Nitro,
Cyano, Hydroxy, C_1-C_6 -Alkoxycarbonyl oder Phenyl, wobei letzt-
35 genannter Rest unsubstituiert ist oder ein bis drei Halogen-
atome und/oder eine Nitrogruppe, einen Cyano-
rest, einen Methyl-, Trifluormethyl-, Methoxy- oder Trifluormethoxy-
substituenten tragen kann;
insbesondere bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom,
Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormeth-
40 oxy, Difluormethoxy, Nitro, Cyano, Hydroxy, Methoxycarbonyl,
Ethoxycarbonyl oder Phenyl;

- R^4, R^6, R^8, R^{10} Wasserstoff, Halogen oder C_1-C_4 -Alkyl;
besonderes bevorzugt Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder
45 Ethyl;
insbesondere bevorzugt Wasserstoff;

15

- R^{11} Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkyl-carbonyl, C_1 - C_6 -Halogenalkylcarbonyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, C_1 - C_6 -Halogenalkylsulfonyl oder Phenylsulfonyl, wobei der
5 letztgenannte Phenylrest gegebenenfalls durch einen
 C_1 - C_4 -Alkylrest substituiert sein kann;
besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, Difluormethyl, Trifluor-
methyl, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Isopropylcarbonyl,
Trifluormethylcarbonyl, Methylsulfonyl, Trifluormethyl-
sulfonyl, Phenylsulfonyl oder 4-Methylphenylsulfonyl;
- 10 R^{12} Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl;
besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;
- R^{13} Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkenyloxy
15 oder C_3 - C_6 -Alkinyloxy;
besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy,
2-Propen-1-yloxy, 2-Propin-1-yloxy oder
1-Methyl-2-propin-1-yloxy;
- 20 R^{14} , R^{15} , R^{17} , R^{19} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl;
besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;
- R^{16} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_4 -Cycloalkyl, wobei die beiden
25 letztgenannten Gruppen gegebenenfalls ein bis drei der
folgenden Substituenten tragen können: Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy
oder C_1 - C_4 -Alkylthio;
Tetrahydropyran-3-yl, Tetrahydropyran-4-yl, Tetrahydrothio-
pyran-3-yl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 1,3-Oxa-
thiolan-2-yl, 1,3-Oxathian-2-yl, 1,3-Dithian-2-yl oder
30 1,3-Dithiolan-2-yl, wobei die sechs letztgenannten Gruppen
gegebenenfalls bis zu drei C_1 - C_4 -Alkylreste tragen können;
besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Cyclopropyl,
Di(methoxy)methyl, Di(ethoxy)methyl, 2-Ethylthiopropyl,
Tetrahydropyran-3-yl, Tetrahydropyran-4-yl, 1,3-Dioxo-
35 lan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl,
1,3-Oxathiolan-2-yl, 1,3-Oxathian-2-yl, 1,3-Dithiolan-2-yl,
5,5-Dimethyl-1,3-dithian-2-yl oder 1-Methylthiocyclopropyl;
- R^{18} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl;
40 besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl oder Methoxycarbonyl.
- Ebenso kann in Betracht kommen, daß R^{16} und R^{19} eine π -Bindung
ausbilden, so daß ein Doppelbindungssystem entsteht.
- 45 Gewünschtenfalls kann die $-CR^{16}R^{17}$ -Einheit durch C=O ersetzt
werden.

16

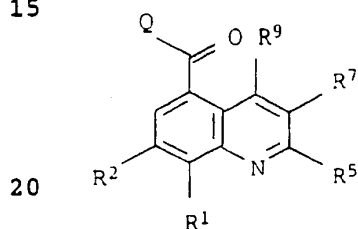
Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, wobei die Variable Z die Bedeutung Z^1 , Z^2 , Z^{11} oder Z^{12} hat.

Ebenso bevorzugt sind die Verbindungen der Formel I, wobei die Variable Z die Bedeutung Z^3 , Z^4 , Z^5 , Z^6 , Z^7 oder Z^8 hat.

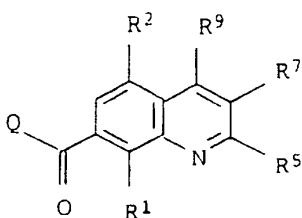
Ebenso bevorzugt sind die Verbindungen der Formel I, wobei die Variable Z die Bedeutung Z^9 oder Z^{10} hat.

10 Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia-Ic ($Z=Z^1$) und Id-Ie ($Z=Z^2$) sowie deren N-Oxide Ia'-Ic' ($Z=Z^{11}$) und Id'-Ie' ($Z=Z^{12}$), ebenso insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formeln If ($Z=Z^9$) und Ig ($Z=Z^{10}$).

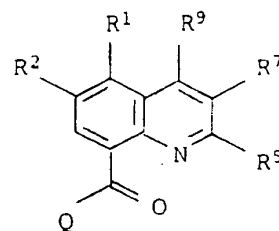
15



Ia

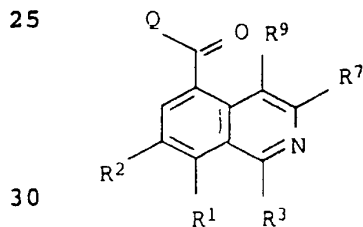


Ib

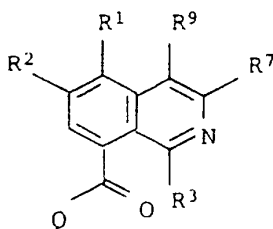


Ic

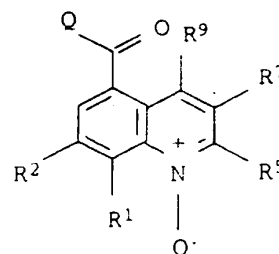
25



Id



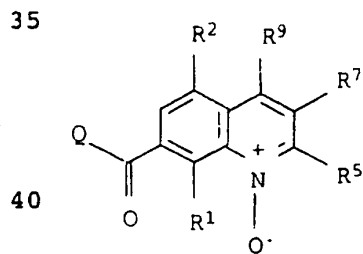
Ie



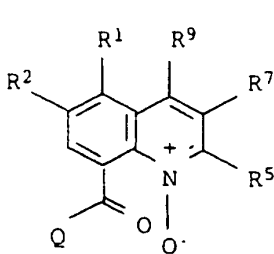
Ia'

30

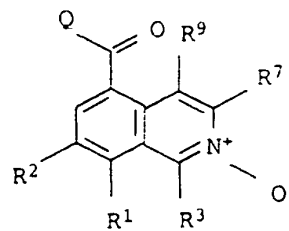
35



Ib'



Ic'

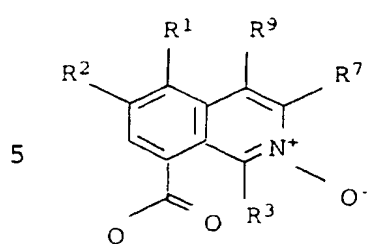


Id'

45

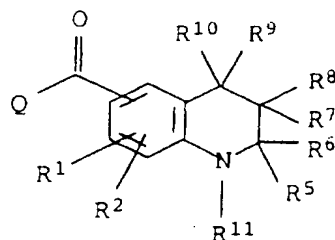
R²

17

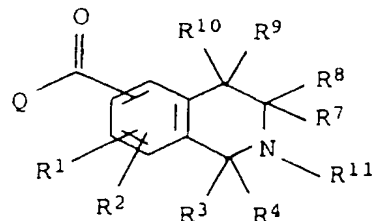


Ie'

10



If



Ig

Weiterhin sind die Verbindungen Ia, Ib, Ic, Id und Ie bevorzugt.

Ebenso sind die Verbindungen If und Ig, wobei CR³R⁴, CR⁵R⁶, CR⁷R⁸ und/oder CR⁹R¹⁰ nicht durch C=O oder C=NR¹³ ersetzt werden können, bevorzugt.

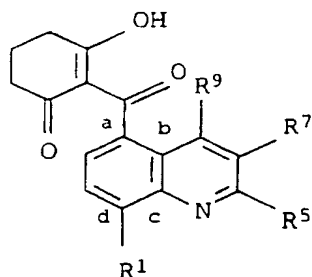
Weiterhin sind die Verbindungen If, wobei CR⁵R⁶ durch C=O oder C=NR¹³ ersetzt ist, bevorzugt.

20

Weiterhin sind die Verbindungen Ig, wobei CR³R⁴, CR⁷R⁸ und/oder CR⁹R¹⁰ durch C=O oder C=NR¹³ ersetzt ist, bevorzugt.

Außerordentlich bevorzugt sind die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen Ia1 (\cong I mit R², R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ = H, wobei das "Q-CO-Fragment" in Position a, R¹ in Position d und Z¹ über die Positionen b und c gebunden sind).

30



Ia1

35

Tabelle 1

Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁷	R ⁹
Ia1.001	Br	H	H	H
Ia1.002	Cl	H	H	H
Ia1.003	SO ₂ CH ₃	H	H	H
Ia1.004	CH ₃	H	H	H
Ia1.005	OH	H	H	H
Ia1.006	OCH ₃	H	H	H

40

45

Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁷	R ⁹
Ia1.007	CF ₃	H	H	H
Ia1.008	NO ₂	H	H	H
5 Ia1.009	F	H	H	H
Ia1.010	OCF ₃	H	H	H
Ia1.011	C ₆ H ₅	H	H	H
Ia1.012	Br	H	CH ₃	H
Ia1.013	Cl	H	CH ₃	H
10 Ia1.014	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H
Ia1.015	CH ₃	H	CH ₃	H
Ia1.016	OH	H	CH ₃	H
Ia1.017	OCH ₃	H	CH ₃	H
15 Ia1.018	CF ₃	H	CH ₃	H
Ia1.019	NO ₂	H	CH ₃	H
Ia1.020	F	H	CH ₃	H
Ia1.021	OCF ₃	H	CH ₃	H
20 Ia1.022	C ₆ H ₅	H	CH ₃	H
Ia1.023	Br	CH ₃	H	H
Ia1.024	Cl	CH ₃	H	H
Ia1.025	SO ₂ CH ₃	CH ₃	H	H
25 Ia1.026	CH ₃	CH ₃	H	H
Ia1.027	OH	CH ₃	H	H
Ia1.028	OCH ₃	CH ₃	H	H
Ia1.029	CF ₃	CH ₃	H	H
Ia1.030	NO ₂	CH ₃	H	H
30 Ia1.031	F	CH ₃	H	H
Ia1.032	OCF ₃	CH ₃	H	H
Ia1.033	C ₆ H ₅	CH ₃	H	H
Ia1.034	Br	H	H	CH ₃
35 Ia1.035	Cl	H	H	CH ₃
Ia1.036	SO ₂ CH ₃	H	H	CH ₃
Ia1.037	CH ₃	H	H	CH ₃
Ia1.038	OH	H	H	CH ₃
40 Ia1.039	OCH ₃	H	H	CH ₃
Ia1.040	CF ₃	H	H	CH ₃
Ia1.041	NO ₂	H	H	CH ₃
Ia1.042	F	H	H	CH ₃
Ia1.043	OCF ₃	H	H	CH ₃
45 Ia1.044	C ₆ H ₅	H	H	CH ₃
Ia1.045	Br	CH ₃	CH ₃	CH ₃

	Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁷	R ⁹
	Ia1.046	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃
	Ia1.047	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
5	Ia1.048	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
	Ia1.049	OH	CH ₃	CH ₃	CH ₃
	Ia1.050	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
	Ia1.051	CF ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
10	Ia1.052	NO ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃
	Ia1.053	F	CH ₃	CH ₃	CH ₃
	Ia1.054	OCF ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
	Ia1.055	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃
	Ia1.056	Br	H	Cl	H
15	Ia1.057	Cl	H	Cl	H
	Ia1.058	SO ₂ CH ₃	H	Cl	H
	Ia1.059	CH ₃	H	Cl	H
	Ia1.060	OH	H	Cl	H
20	Ia1.061	OCH ₃	H	Cl	H
	Ia1.062	CF ₃	H	Cl	H
	Ia1.063	NO ₂	H	Cl	H
	Ia1.064	F	H	Cl	H
25	Ia1.065	OCF ₃	H	Cl	H
	Ia1.066	C ₆ H ₅	H	Cl	H
	Ia1.067	Br	Cl	H	H
	Ia1.068	Cl	Cl	H	H
	Ia1.069	SO ₂ CH ₃	Cl	H	H
30	Ia1.070	CH ₃	Cl	H	H
	Ia1.071	OH	Cl	H	H
	Ia1.072	OCH ₃	Cl	H	H
	Ia1.073	CF ₃	Cl	H	H
35	Ia1.074	NO ₂	Cl	H	H
	Ia1.075	F	Cl	H	H
	Ia1.076	OCF ₃	Cl	H	H
	Ia1.077	C ₆ H ₅	Cl	H	H
40	Ia1.078	Br	H	H	Cl
	Ia1.079	Cl	H	H	Cl
	Ia1.080	SO ₂ CH ₃	H	H	Cl
	Ia1.081	CH ₃	H	H	Cl
45	Ia1.082	OH	H	H	Cl
	Ia1.083	OCH ₃	H	H	Cl
	Ia1.084	CF ₃	H	H	Cl

20

	Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁷	R ⁹
5	Ia1.085	NO ₂	H	H	Cl
	Ia1.086	F	H	H	Cl
	Ia1.087	OCF ₃	H	H	Cl
	Ia1.088	C ₆ H ₅	H	H	Cl
	Ia1.089	Br	Cl	Cl	Cl
10	Ia1.090	Cl	Cl	Cl	Cl
	Ia1.091	SO ₂ CH ₃	Cl	Cl	Cl
	Ia1.092	CH ₃	Cl	Cl	Cl
	Ia1.093	OH	Cl	Cl	Cl
	Ia1.094	OCH ₃	Cl	Cl	Cl
15	Ia1.095	CF ₃	Cl	Cl	Cl
	Ia1.096	NO ₂	Cl	Cl	Cl
	Ia1.097	F	Cl	Cl	Cl
	Ia1.098	OCF ₃	Cl	Cl	Cl
	Ia1.099	C ₆ H ₅	Cl	Cl	Cl
20	Ia1.100	Br	C ₆ H ₅	H	H
	Ia1.101	Cl	C ₆ H ₅	H	H
	Ia1.102	SO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	H	H
	Ia1.103	CH ₃	C ₆ H ₅	H	H
	Ia1.104	OH	C ₆ H ₅	H	H
25	Ia1.105	OCH ₃	C ₆ H ₅	H	H
	Ia1.106	CF ₃	C ₆ H ₅	H	H
	Ia1.107	NO ₂	C ₆ H ₅	H	H
	Ia1.108	F	C ₆ H ₅	H	H
	Ia1.109	OCF ₃	C ₆ H ₅	H	H
30	Ia1.110	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H
	Ia1.111	Br	CH ₃	OH	H
	Ia1.112	Cl	CH ₃	OH	H
	Ia1.113	SO ₂ CH ₃	CH ₃	OH	H
	Ia1.114	CH ₃	CH ₃	OH	H
35	Ia1.115	OH	CH ₃	OH	H
	Ia1.116	OCH ₃	CH ₃	OH	H
	Ia1.117	CF ₃	CH ₃	OH	H
	Ia1.118	NO ₂	CH ₃	OH	H
	Ia1.119	F	CH ₃	OH	H
40	Ia1.120	OCF ₃	CH ₃	OH	H
	Ia1.121	C ₆ H ₅	CH ₃	OH	H
	Ia1.122	Br	CF ₃	H	H
	Ia1.123	Cl	CF ₃	H	H

	Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁷	R ⁹
	Ia1.124	SO ₂ CH ₃	CF ₃	H	H
	Ia1.125	CH ₃	CF ₃	H	H
5	Ia1.126	OH	CF ₃	H	H
	Ia1.127	OCH ₃	CF ₃	H	H
	Ia1.128	CF ₃	CF ₃	H	H
	Ia1.129	NO ₂	CF ₃	H	H
10	Ia1.130	F	CF ₃	H	H
	Ia1.131	OCF ₃	CF ₃	H	H
	Ia1.132	C ₆ H ₅	CF ₃	H	H
	Ia1.133	Br	CH ₃	H	OH
	Ia1.134	Cl	CH ₃	H	OH
15	Ia1.135	SO ₂ CH ₃	CH ₃	H	OH
	Ia1.136	CH ₃	CH ₃	H	OH
	Ia1.137	OH	CH ₃	H	OH
	Ia1.138	OCH ₃	CH ₃	H	OH
20	Ia1.139	CF ₃	CH ₃	H	OH
	Ia1.140	NO ₂	CH ₃	H	OH
	Ia1.141	F	CH ₃	H	OH
	Ia1.142	OCF ₃	CH ₃	H	OH
25	Ia1.143	C ₆ H ₅	CH ₃	H	OH
	Ia1.144	Br	H	H	OCH ₃
	Ia1.145	Cl	H	H	OCH ₃
	Ia1.146	SO ₂ CH ₃	H	H	OCH ₃
	Ia1.147	CH ₃	H	H	OCH ₃
30	Ia1.148	OH	H	H	OCH ₃
	Ia1.149	OCH ₃	H	H	OCH ₃
	Ia1.150	CF ₃	H	H	OCH ₃
	Ia1.151	NO ₂	H	H	OCH ₃
35	Ia1.152	F	H	H	OCH ₃
	Ia1.153	H	H	H	OCH ₃
	Ia1.154	OCF ₃	H	H	OCH ₃
	Ia1.155	C ₆ H ₅	H	H	OCH ₃
40	Ia1.156	Br	Cl	Cl	CH ₃
	Ia1.157	Cl	Cl	Cl	CH ₃
	Ia1.158	SO ₂ CH ₃	Cl	Cl	CH ₃
	Ia1.159	CH ₃	Cl	Cl	CH ₃
45	Ia1.160	OH	Cl	Cl	CH ₃
	Ia1.161	OCH ₃	Cl	Cl	CH ₃
	Ia1.162	CF ₃	Cl	Cl	CH ₃

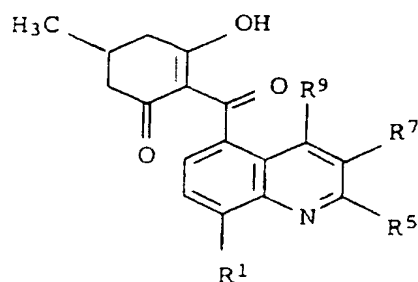
	Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁷	R ⁹
	Ia1.163	NO ₂	Cl	Cl	CH ₃
	Ia1.164	F	Cl	Cl	CH ₃
5	Ia1.165	OCF ₃	Cl	Cl	CH ₃
	Ia1.166	C ₆ H ₅	Cl	Cl	CH ₃
	Ia1.167	Br	CF ₃	H	Br
	Ia1.168	Cl	CF ₃	H	Br
10	Ia1.169	SO ₂ CH ₃	CF ₃	H	Br
	Ia1.170	CH ₃	CF ₃	H	Br
	Ia1.171	OH	CF ₃	H	Br
	Ia1.172	OCH ₃	CF ₃	H	Br
	Ia1.173	CF ₃	CF ₃	H	Br
15	Ia1.174	NO ₂	CF ₃	H	Br
	Ia1.175	F	CF ₃	H	Br
	Ia1.176	H	CF ₃	H	Br
	Ia1.177	OCF ₃	CF ₃	H	Br
20	Ia1.178	C ₆ H ₅	CF ₃	H	Br
	Ia1.179	Br	OH	CN	H
	Ia1.180	Cl	OH	CN	H
	Ia1.181	SO ₂ CH ₃	OH	CN	H
25	Ia1.182	CH ₃	OH	CN	H
	Ia1.183	OH	OH	CN	H
	Ia1.184	OCH ₃	OH	CN	H
	Ia1.185	CF ₃	OH	CN	H
30	Ia1.186	NO ₂	OH	CN	H
	Ia1.187	F	OH	CN	H
	Ia1.188	OCF ₃	OH	CN	H
	Ia1.189	C ₆ H ₅	OH	CN	H
	Ia1.190	Br	H	CF ₃	H
35	Ia1.191	Cl	H	CF ₃	H
	Ia1.192	SO ₂ CH ₃	H	CF ₃	H
	Ia1.193	CH ₃	H	CF ₃	H
	Ia1.194	OH	H	CF ₃	H
40	Ia1.195	OCH ₃	H	CF ₃	H
	Ia1.196	CF ₃	H	CF ₃	H
	Ia1.197	NO ₂	H	CF ₃	H
	Ia1.198	F	H	CF ₃	H
45	Ia1.199	OCF ₃	H	CF ₃	H
	Ia1.200	C ₆ H ₅	H	CF ₃	H
	Ia1.201	Br	H	H	NO ₂

23

Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁷	R ⁹
Ia1.202	Cl	H	H	NO ₂
Ia1.203	SO ₂ CH ₃	H	H	NO ₂
Ia1.204	CH ₃	H	H	NO ₂
Ia1.205	OH	H	H	NO ₂
Ia1.206	OCH ₃	H	H	NO ₂
Ia1.207	CF ₃	H	H	NO ₂
Ia1.208	NO ₂	H	H	NO ₂
Ia1.209	F	H	H	NO ₂
Ia1.210	OCF ₃	H	H	NO ₂
Ia1.211	C ₆ H ₅	H	H	NO ₂

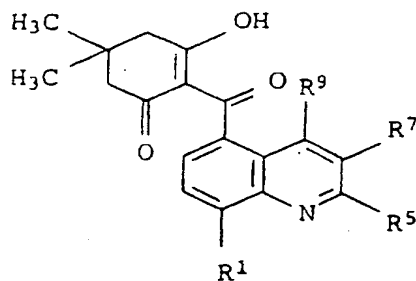
Desweiteren sind die folgenden Heteroylderivate der Formel I außerordentlich bevorzugt:

die Verbindungen Ia2.001-Ia2.211, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia1.001-Ia1.211 dadurch unterscheiden, daß R¹⁶ für Methyl steht:



Ia2

die Verbindungen Ia3.001-Ia3.211, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia1.001-Ia1.211 dadurch unterscheiden, daß R¹⁶ und R¹⁷ jeweils für Methyl stehen:

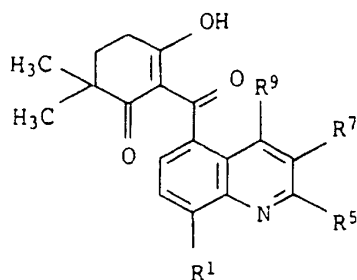


Ia3

24

die Verbindungen Ia4.001-Ia4.211, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia1.001-Ia1.211 dadurch unterscheiden, daß R^{18} und R^{19} jeweils für Methyl stehen:

5

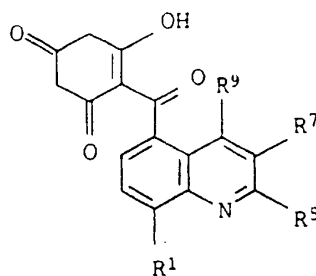


Ia4

10

die Verbindungen Ia5.001-Ia5.211, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia1.001-Ia1.211 dadurch unterscheiden, daß -CR¹⁶R¹⁷-Einheit durch C=O ersetzt ist:

15



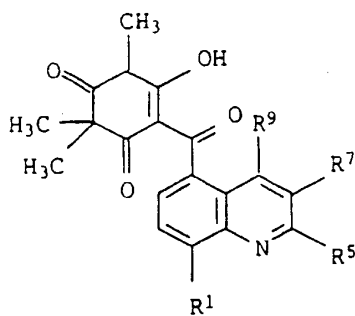
Ia5

20

25

die Verbindungen Ia6.001-Ia6.211, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia1.001-Ia1.211 dadurch unterscheiden, daß R^{14} , R^{18} und R^{19} für Methyl stehen und die -CR¹⁶R¹⁷-Einheit durch C=O ersetzt ist:

30



Ia6

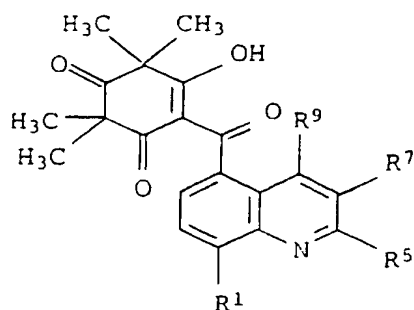
35

40

45

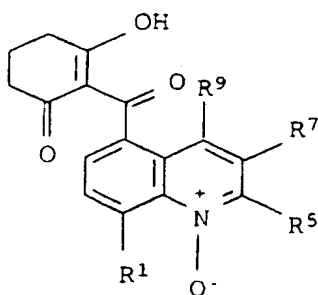
25

die Verbindungen Ia7.001-Ia7.211, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia1.001-Ia1.211 dadurch unterscheiden, daß R¹⁴, R¹⁵, R¹⁸ und R¹⁹ für Methyl stehen und die -CR¹⁶R¹⁷-Einheit durch C=O ersetzt ist:



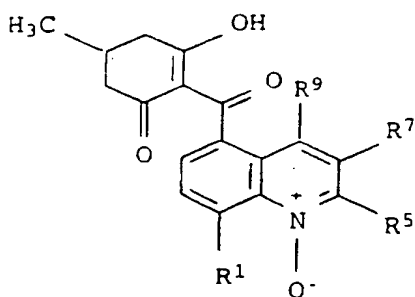
Ia7

die Verbindungen Ia'1.001-Ia'.1.211, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia1.001-Ia1.211 dadurch unterscheiden, daß es sich um das N-Oxid handelt ($Z = Z^{11}$):



Ia'1

die Verbindungen Ia'2.001-Ia'2.211, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia1.001-Ia1.211 dadurch unterscheiden, daß R¹⁶ für Methyl steht und es sich um das N-Oxid handelt (Z = Z¹¹):



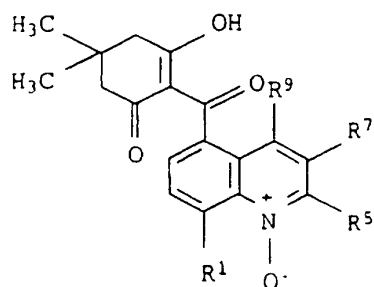
Ia' 2

26

die Verbindungen Ia'3.001-Ia'3.211, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia1.001-Ia1.211 dadurch unterscheiden, daß R^{16} und R^{17} jeweils für Methyl stehen und es sich um das N-Oxid handelt ($Z = Z^{11}$):

5

10



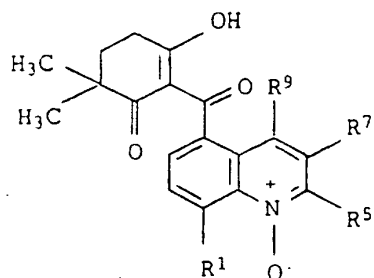
Ia'3

15

die Verbindungen Ia'4.001-Ia'4.211, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia1.001-Ia1.211 dadurch unterscheiden, daß R^{18} und R^{19} jeweils für Methyl stehen und es sich um das N-Oxid handelt ($Z = Z^{11}$):

20

25



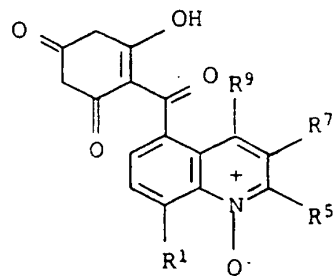
Ia'4

30

die Verbindungen Ia'5.001-Ia'5.211, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia1.001-Ia1.211 dadurch unterscheiden, daß die $-CR^{16}R^{17}$ -Einheit durch $C=O$ ersetzt ist und daß es sich um das N-Oxid handelt ($Z=Z^{11}$):

35

40

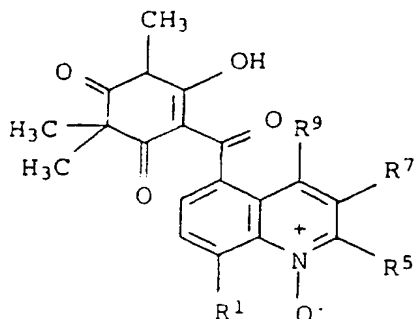


Ia'5

45

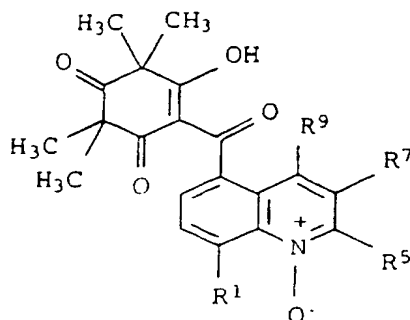
27

die Verbindungen Ia'6.001-Ia'6.211, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia1.001-Ia1.211 dadurch unterscheiden, daß R¹⁴, R¹⁸ und R¹⁹ für Methyl stehen, die -CR¹⁶R¹⁷-Einheit durch C=O ersetzt ist und daß es sich um das N-Oxid handelt (Z=Z¹¹):



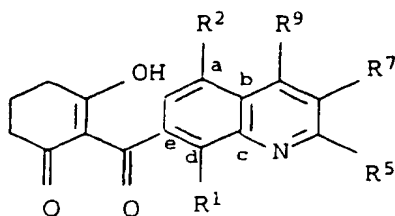
Ia'6

die Verbindungen Ia'7.001-Ia'7.211, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ia1.001-Ia1.211 dadurch unterscheiden, daß R¹⁴, R¹⁵, R¹⁸ und R¹⁹ für Methyl stehen, die -CR¹⁶R¹⁷-Einheit durch C=O ersetzt ist und daß es sich um das N-Oxid handelt (Z=Z¹¹):



Ia'7

Ebenso sind die in der folgenden Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen Ib1 (\cong I mit R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ = H, wobei das "Q-CO-Fragment" in Position e, R¹ in Position d, R² in Position a und Z¹ über die Positionen b und c gebunden sind) außerordentlich bevorzugt.



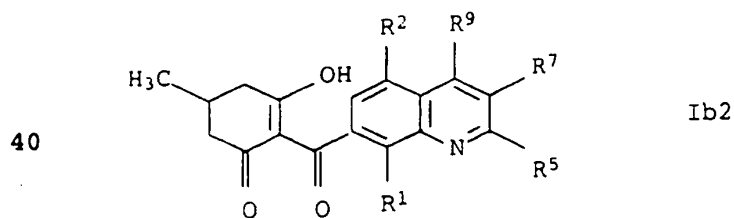
Ib1

Tabelle 2

Nr.	R ¹	R ²	R ⁵	R ⁷	R ⁹
5	Ib1.01	CH ₃	H	H	H
	Ib1.02	CH ₃	H	H	CH ₃
	Ib1.03	CH ₃	H	H	CH ₃
	Ib1.04	CH ₃	H	CH ₃	H
10	Ib1.05	CH ₃	CH ₃	H	H
	Ib1.06	CH ₃	H	H	Cl
	Ib1.07	CH ₃	H	H	Cl
	Ib1.08	CH ₃	H	Cl	H
15	Ib1.09	CH ₃	Cl	H	H
	Ib1.10	CH ₃	H	H	CF ₃
	Ib1.11	CH ₃	H	H	CF ₃
	Ib1.12	CH ₃	H	CF ₃	H
20	Ib1.13	Cl	H	H	H
	Ib1.14	Cl	H	H	CH ₃
	Ib1.15	Cl	H	H	CH ₃
	Ib1.16	Cl	H	CH ₃	H
25	Ib1.17	Cl	H	H	Cl
	Ib1.18	Cl	H	H	Cl
	Ib1.19	Cl	H	Cl	H
	Ib1.20	Cl	H	Cl	Cl
	Ib1.21	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃

30 Desweiteren sind die folgenden Heterocylderivate der Formel I außerordentlich bevorzugt:

35 die Verbindungen Ib2.01-Ib2.21, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ib1.01-Ib1.21 dadurch unterscheiden, daß R¹⁶ für Methyl steht:

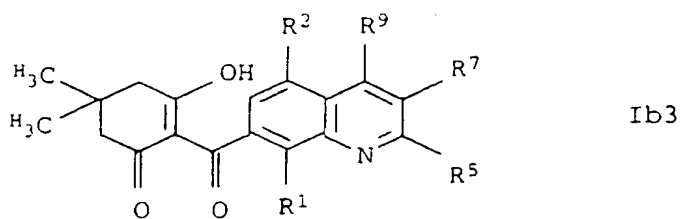


45

29

die Verbindungen Ib3.01-Ib3.21 die sich von den entsprechenden Verbindungen Ib1.01-Ib1.21 dadurch unterscheiden, daß R^{16} und R^{17} jeweils für Methyl stehen:

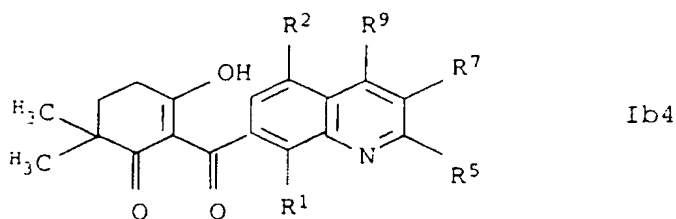
5



10

die Verbindungen Ib4.01-Ib4.21, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ib1.01-Ib1.21 dadurch unterscheiden, daß R^{18} und R^{19} jeweils für Methyl stehen:

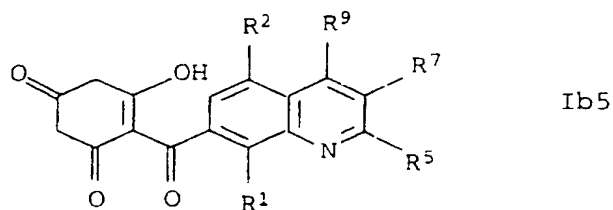
15



20

die Verbindungen Ib5.01-Ib5.21, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ib1.01-Ib1.21 dadurch unterscheiden, daß die $-CR^{16}R^{17}$ -Einheit durch $C=O$ ersetzt ist:

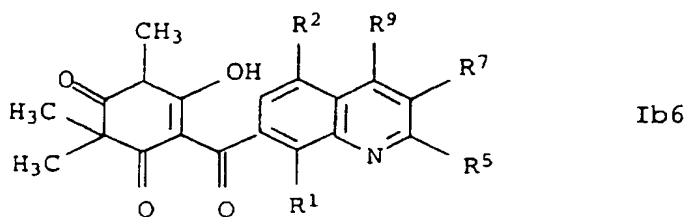
25



30

die Verbindungen Ib6.01-Ib6.21, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ib1.01-Ib1.21 dadurch unterscheiden, daß R^{14} , R^{18} und R^{19} für Methyl stehen und die $-CR^{16}R^{17}$ -Einheit durch $C=O$ ersetzt ist:

35



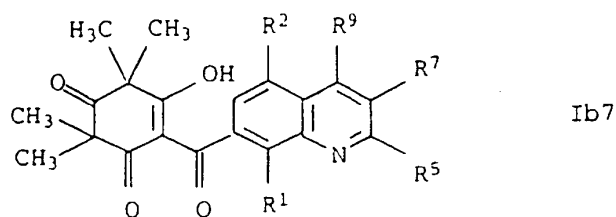
40

45

30

die Verbindungen Ib7.01-Ib7.21, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ib1.01-Ib1.21 dadurch unterscheiden, daß R^{14} , R^{15} , R^{18} und R^{19} für Methyl stehen und die $-CR^{16}R^{17}$ -Einheit durch $C=O$ ersetzt ist:

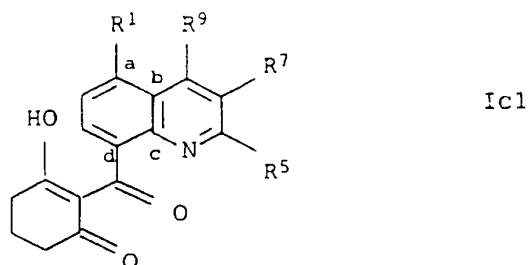
5



10

Daneben sind die in der folgenden Tabelle 3 aufgeführten Verbindungen Ic1 ($\hat{=}$ I mit R^2 , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , $R^{19} = H$, wobei das "Q-CO-Fragment" in Position d, R^1 in Position a und Z^1 über die Positionen b und c gebunden sind) außerordentlich bevorzugt:

20



25

Tabelle 3

Nr.	R^1	R^5	R^7	R^9
Ic1.01	Br	CH_3	H	H
Ic1.02	Cl	CH_3	H	H
Ic1.03	SO_2CH_3	CH_3	H	H
Ic1.04	CH_3	CH_3	H	H
Ic1.05	OH	CH_3	H	H
Ic1.06	OCH_3	CH_3	H	H
Ic1.07	CF_3	CH_3	H	H
Ic1.08	NO_2	CH_3	H	H
Ic1.09	F	CH_3	H	H
Ic1.10	OCF_3	CH_3	H	H
Ic1.11	C_6H_5	CH_3	H	H
Ic1.12	Br	CF_3	H	H
Ic1.13	Cl	CF_3	H	H
Ic1.14	SO_2CH_3	CF_3	H	H
Ic1.15	CH_3	CF_3	H	H

31

Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁷	R ⁹
Ic1.16	OH	CF ₃	H	H
Ic1.17	OCH ₃	CF ₃	H	H
5 Ic1.18	CF ₃	CF ₃	H	H
Ic1.19	NO ₂	CF ₃	H	H
Ic1.20	F	CF ₃	H	H
Ic1.21	OCF ₃	CF ₃	H	H
10 Ic1.22	C ₆ H ₅	CF ₃	H	H
Ic1.23	Br	H	H	H
Ic1.24	Cl	H	H	H
Ic1.25	SO ₂ CH ₃	H	H	H
Ic1.26	CH ₃	H	H	H
15 Ic1.27	OH	H	H	H
Ic1.28	OCH ₃	H	H	H
Ic1.29	CF ₃	H	H	H
Ic1.30	NO ₂	H	H	H
20 Ic1.31	F	H	H	H
Ic1.32	OCF ₃	H	H	H
Ic1.33	C ₆ H ₅	H	H	H
Ic1.34	Br	Cl	H	H
25 Ic1.35	Cl	Cl	H	H
Ic1.36	SO ₂ CH ₃	Cl	H	H
Ic1.37	CH ₃	Cl	H	H
Ic1.38	OH	Cl	H	H
Ic1.39	OCH ₃	Cl	H	H
30 Ic1.40	CF ₃	Cl	H	H
Ic1.41	NO ₂	Cl	H	H
Ic1.42	F	Cl	H	H
Ic1.43	OCF ₃	Cl	H	H
35 Ic1.44	C ₆ H ₅	Cl	H	H

40

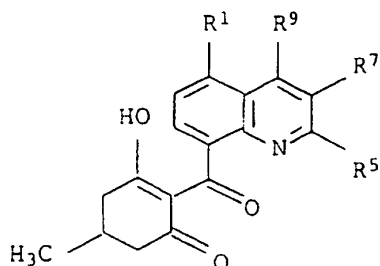
45

32

Desweiteren sind die folgenden Heteroylderivate der Formel I
außerordentlich bevorzugt:

- die Verbindungen Ic2.01-Ic2.44, die sich von den Verbindungen
Ic1.01-Ic1.44 dadurch unterscheiden, daß R¹⁶ für Methyl steht:

10

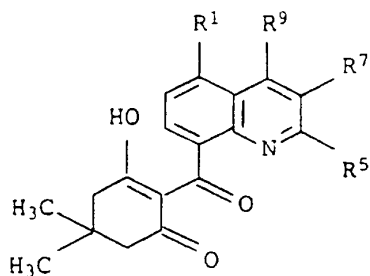


Ic2

15

- die Verbindungen Ic3.01-Ic3.44, die sich von den Verbindungen
Ic1.01-Ic1.44 dadurch unterscheiden, daß R¹⁶ und R¹⁷ jeweils
für Methyl stehen:

20

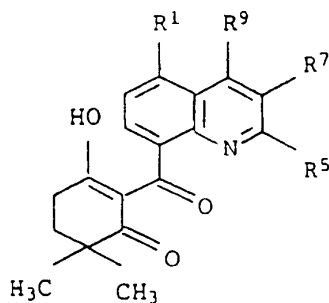


Ic3

25

- die Verbindungen Ic4.01-Ic4.44, die sich von den Verbindungen
Ic1.01-Ic1.44 dadurch unterscheiden, daß R¹⁸ und R¹⁹ jeweils
für Methyl stehen:

35



Ic4

40

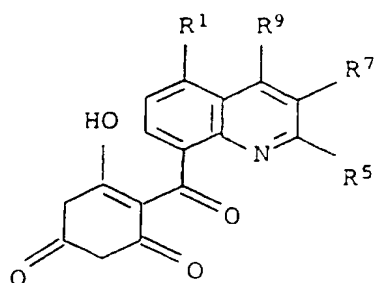
45

33

die Verbindungen Ic5.01-Ic5.44, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ic1.01-Ic1.44 dadurch unterscheiden, daß die -CR¹⁶R¹⁷-Einheit durch C=O ersetzt ist:

5

10

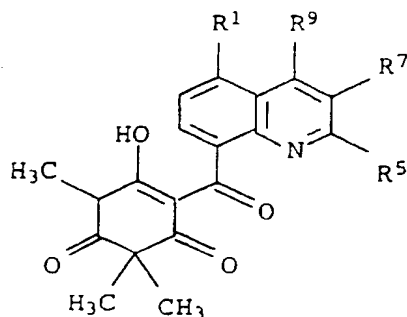


Ic5

15 die Verbindungen Ic6.01-Ic6.44, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ic1.01-Ic1.44 dadurch unterscheiden, daß R¹⁴, R¹⁸ und R¹⁹ für Methyl stehen und die -CR¹⁶R¹⁷-Einheit durch C=O ersetzt ist:

20

25

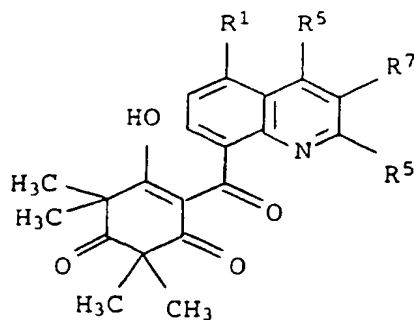


Ic6

30 die Verbindungen Ic7.01-Ic7.44, die sich von den entsprechenden Verbindungen Ic1.01-Ic1.44 dadurch unterscheiden, daß R¹⁴, R¹⁵, R¹⁸ und R¹⁹ für Methyl stehen und die -CR¹⁶R¹⁷-Einheit durch C=O ersetzt ist:

35

40



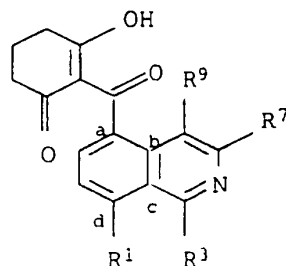
Ic7

45

Daneben sind die in der folgenden Tabelle 4 aufgeführten Verbindungen Id1 (\cong I mit R^2 , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , $R^{19} = H$, wobei das "Q-CO-Fragment" in Position a, R^1 in Position d und Z^2 über die Positionen b und c gebunden sind) außerordentlich bevor-

5 zugt:

10



Id1

15 Tabelle 4

Nr.	R^1	R^3	R^7	R^9
Id1.01	Br	H	H	H
Id1.02	Cl	H	H	H
20 Id1.03	SO_2CH_3	H	H	H
Id1.04	CH_3	H	H	H
Id1.05	OH	H	H	H
Id1.06	OCH_3	H	H	H
25 Id1.07	CF_3	H	H	H
Id1.08	NO_2	H	H	H
Id1.09	F	H	H	H
Id1.10	OCF_3	H	H	H
30 Id1.11	Br	CH_3	H	H
Id1.12	Cl	CH_3	H	H
Id1.13	SO_2CH_3	CH_3	H	H
Id1.14	CH_3	CH_3	H	H
Id1.15	OH	CH_3	H	H
35 Id1.16	OCH_3	CH_3	H	H
Id1.17	CF_3	CH_3	H	H
Id1.18	NO_2	CH_3	H	H
Id1.19	F	CH_3	H	H
40 Id1.20	H	CH_3	H	H
Id1.21	OCF_3	CH_3	H	H
Id1.22	Br	CH_3	CH_3	H
Id1.23	Cl	CH_3	CH_3	H
45 Id1.24	SO_2CH_3	CH_3	CH_3	H
Id1.25	CH_3	CH_3	CH_3	H
Id1.26	OH	CH_3	CH_3	H

Nr.	R ¹	R ³	R ⁷	R ⁹
Id1.27	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	H
Id1.28	CF ₃	CH ₃	CH ₃	H
5 Id1.29	NO ₂	CH ₃	CH ₃	H
Id1.30	F	CH ₃	CH ₃	H
Id1.31	OCF ₃	CH ₃	CH ₃	H
Id1.32	Br	Cl	Cl	Cl
10 Id1.33	Cl	Cl	Cl	Cl
Id1.34	SO ₂ CH ₃	Cl	Cl	Cl
Id1.35	CH ₃	Cl	Cl	Cl
Id1.36	OH	Cl	Cl	Cl
Id1.37	OCH ₃	Cl	Cl	Cl
15 Id1.38	CF ₃	Cl	Cl	Cl
Id1.39	NO ₂	Cl	Cl	Cl
Id1.40	F	Cl	Cl	Cl
Id1.41	OCF ₃	Cl	Cl	Cl
20 Id1.42	Br	OCH ₃	Cl	H
Id1.43	Cl	OCH ₃	Cl	H
Id1.44	SO ₂ CH ₃	OCH ₃	Cl	H
Id1.45	CH ₃	OCH ₃	Cl	H
25 Id1.46	OH	OCH ₃	Cl	H
Id1.47	OCH ₃	OCH ₃	Cl	H
Id1.48	CF ₃	OCH ₃	Cl	H
Id1.49	NO ₂	OCH ₃	Cl	H
Id1.50	F	OCH ₃	Cl	H
30 Id1.51	OCF ₃	OCH ₃	Cl	H
Id1.52	Br	H	OCH ₃	H
Id1.53	Cl	H	OCH ₃	H
Id1.54	SO ₂ CH ₃	H	OCH ₃	H
35 Id1.55	CH ₃	H	OCH ₃	H
Id1.56	OH	H	OCH ₃	H
Id1.57	OCH ₃	H	OCH ₃	H
Id1.58	CF ₃	H	OCH ₃	H
40 Id1.59	NO ₂	H	OCH ₃	H
Id1.60	F	H	OCH ₃	H
Id1.61	OCF ₃	H	OCH ₃	H
Id1.62	Br	CH ₃	CH ₃	CH ₃
45 Id1.63	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Id1.64	SO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Id1.65	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

36

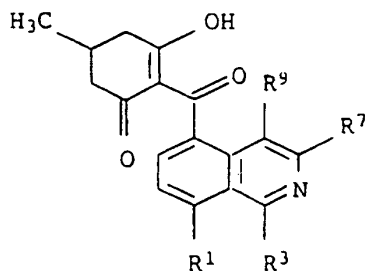
Nr.	R ¹	R ³	R ⁷	R ⁹
Id1.66	OH	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Id1.67	OCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
5 Id1.68	CF ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Id1.69	NO ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Id1.70	F	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Id1.71	OCF ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
10 Id1.72	Br	Cl	H	H
Id1.73	Cl	Cl	H	H
Id1.74	SO ₂ CH ₃	Cl	H	H
Id1.75	CH ₃	Cl	H	H
Id1.76	OH	Cl	H	H
15 Id1.77	OCH ₃	Cl	H	H
Id1.78	CF ₃	Cl	H	H
Id1.79	NO ₂	Cl	H	H
Id1.80	F	Cl	H	H
20 Id1.81	OCF ₃	Cl	H	H
Id1.82	Br	Cl	Cl	H
Id1.83	Cl	Cl	Cl	H
Id1.84	SO ₂ CH ₃	Cl	Cl	H
25 Id1.85	CH ₃	Cl	Cl	H
Id1.86	OH	Cl	Cl	H
Id1.87	OCH ₃	Cl	Cl	H
Id1.88	CF ₃	Cl	Cl	H
Id1.89	NO ₂	Cl	Cl	H
30 Id1.90	F	Cl	Cl	H
Id1.91	OCF ₃	Cl	Cl	H

Desweiteren sind die folgenden Heteroylderivate der Formel I
 35 außerordentlich bevorzugt:

- die Verbindungen Id2.01-Id2.91, die sich von den Verbindungen Id1.01-Id1.91 dadurch unterscheiden, daß R¹⁶ für Methyl steht:

40

45

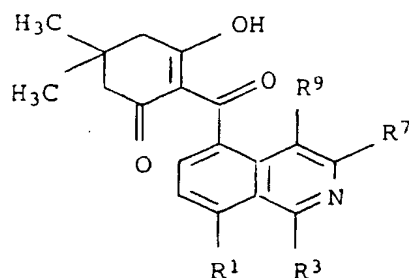


Id2

37

die Verbindungen Id.3.01-Id3.91, die sich von den Verbindungen Id1.01-Id1.91 dadurch unterscheiden, daß R^{16} und R^{17} für Methyl stehen:

5

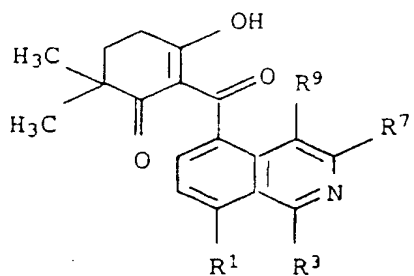


Id3

10

die Verbindungen Id4.01-Id4.91, die sich von den Verbindungen Id1.01-Id1.91 dadurch unterscheiden, daß R^{18} und R^{19} jeweils für Methyl stehen:

20

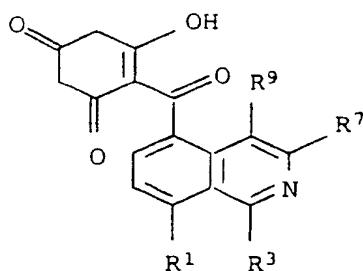


Id4

25

die Verbindungen Id5.01-Id5.91, die sich von den entsprechenden Verbindungen Id1.01-Id1.91 dadurch unterscheiden, daß die $-CR^{16}R^{17}$ -Einheit durch $C=O$ ersetzt ist:

30



Id5

35

40

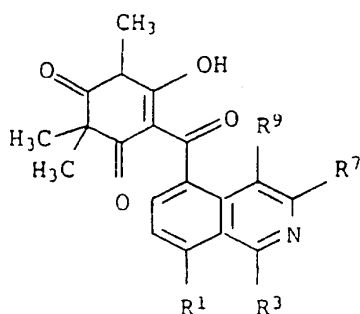
45

38

die Verbindungen Id6.01-Id6.91, die sich von den entsprechenden Verbindungen Id1.01-Id1.91 dadurch unterscheiden, daß R^{14} , R^{18} und R^{19} für Methyl stehen und die $-CR^{16}R^{17}$ -Einheit durch $C=O$ ersetzt ist:

5

10



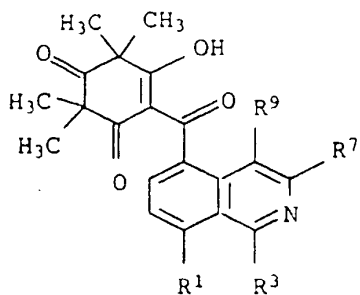
Id6

15

die Verbindungen Id7.01-Id7.91, die sich von den entsprechenden Verbindungen Id1.01-Id1.91 dadurch unterscheiden, daß R^{14} , R^{15} , R^{18} und R^{19} für Methyl stehen und die $-CR^{16}R^{17}$ -Einheit durch $C=O$ ersetzt ist:

20

25



Id7

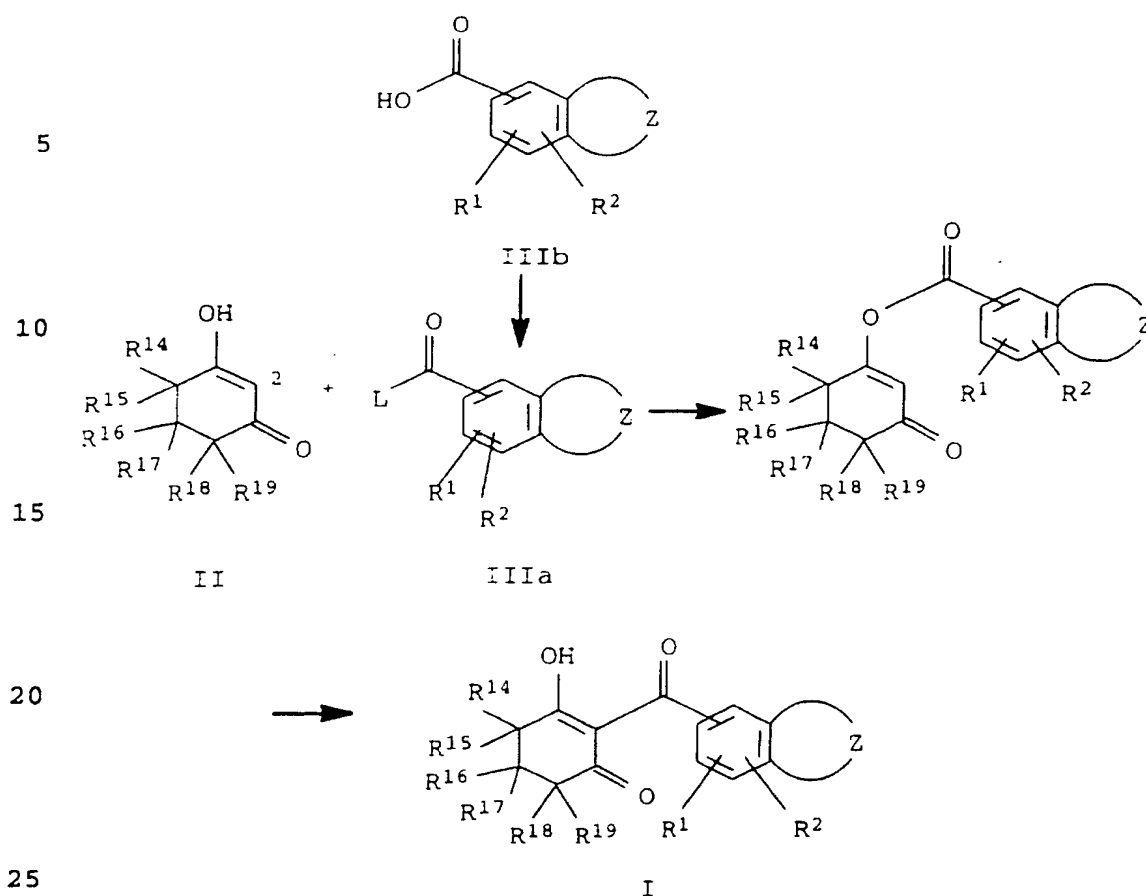
Die Heteroylderivate der Formel I sind auf verschiedene Art und Weise erhältlich, beispielsweise nach folgendem Verfahren:

Umsetzung von Cyclohexandionen der Formel II mit einer aktivierten Carbonsäure IIIa oder einer Carbonsäure IIb, die vorzugsweise in situ aktiviert wird, zu dem Acylierungsprodukt und anschließende Umlagerung.

40

45

39



L steht für eine nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe, wie Halogen z.B. Brom, Chlor, Heterocyclyl, z.B. Imidazolyl, Pyridyl, Carboxylat, z.B. Acetat, Trifluoracetat etc.

Die aktivierte Heteroarylcarbonsäure kann direkt eingesetzt werden, wie im Fall der Heteroarylhalogenide oder in situ erzeugt werden, z.B. mit Dicyclohexylcarbodiimid, Triphenylphosphin/Azodicarbonsäureester, 2-Pyridindisulfit/Triphenylphosphin, Carbonyldiimidazol etc.

Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, die Acylierungsreaktion in Gegenwart einer Base auszuführen. Die Reaktanden und die Hilfsbase werden dabei zweckmäßigerweise in äquimolaren Mengen eingesetzt. Ein geringer Überschuß der Hilfsbase z.B. 1,2 bis 1,5 Moläquivalente, bezogen auf II, kann unter Umständen vorteilhaft sein.

Als Hilfsbasen eignen sich tertiäre Alkylamine, Pyridin oder Alkalimetallcarbonate. Als Lösungsmittel können z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, 1,2-Dichlorethan, aroma-

tische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Ether, wie Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, polare aprotische Lösungsmittel, wie Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder Ester wie Essigsäure-
5 ethylester oder Gemische hiervon verwendet werden.

Werden Carbonsäurehalogenide als aktivierte Carbonsäurekomponente eingesetzt, so kann es zweckmäßig sein, bei Zugabe dieses Reaktionspartners die Reaktionsmischung auf 0-10°C abzukühlen. Anschlie-
10 bend rührt man bei 20 - 100°C, vorzugsweise bei 25 - 50°C, bis die Umsetzung vollständig ist. Die Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise, z.B. wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegossen, das Wertprodukt extrahiert. Als Lösungsmittel eignen sich hierfür besonders Methylenchlorid, Diethylether und Essigsäureethylester.
15 Nach Trocknen der organischen Phase und Entfernen des Lösungsmittels kann der rohe Enolester ohne weitere Reinigung zur Umlagerung eingesetzt werden.

Die Umlagerung der Enolester zu den Verbindungen der Formel I erfolgt zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 20 bis 40°C in einem
20 Lösungsmittel und in Gegenwart einer Hilfsbase sowie mit Hilfe einer Cyanoverbindung als Katalysator.

Als Lösungsmittel können z.B. Acetonitril, Methylenchlorid, 1,2-Dichlorethan, Essigsäureethylester, Toluol oder Gemische
25 hiervon verwendet werden. Bevorzugtes Lösungsmittel ist Acetonitril.

Geeignete Hilfsbasen sind tertiäre Amine wie Triethylamin, Pyridin oder Alkalicarbonat, wie Natriumcarbonat, Kalium-
30 carbonat, die vorzugsweise in äquimolarer Menge oder bis zu einem vierfachen Überschuß, bezogen auf den Enolester, eingesetzt werden. Bevorzugt wird Triethylamin verwendet, vorzugsweise in doppelt äquimolaren Verhältnis in Bezug auf den Enolester.

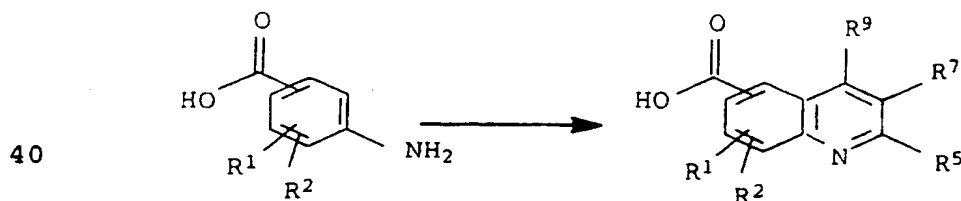
35 Als "Umlagerungskatalysator" kommen anorganische Cyanide, wie Natriumcyanid, Kaliumcyanid und organische Cyanoverbindungen, wie Acetoncyanhydrin, Trimethylsilylcyanid in Betracht. Sie werden in einer Menge von 1 bis 50 Molprozent, bezogen auf den Enolester,
40 eingesetzt. Vorzugsweise werden Acetoncyanhydrin oder Trimethylsilylcyanid, z.B. in einer Menge von 5 bis 15, vorzugsweise 10 Molprozent, bezogen auf den Enolester, eingesetzt.

Die Aufarbeitung kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Das
45 Reaktionsgemisch wird z.B. mit verdünnter Mineralsäure, wie z.B. 5%ige Salzsäure oder Schwefelsäure, angesäuert, mit einem organischen Lösungsmittel, z.B. Methylenchlorid, Essigsäureethylester

extrahiert. Der organische Extrakt kann mit 5-10%iger Alkali-carbonatlösung, z.B. Natriumcarbonat-, Kaliumcarbonatlösung extrahiert werden. Die wäßrige Phase wird angesäuert und der sich bildende Niederschlag abgesaugt und/oder mit Methylenchlorid oder

- 5 Essigsäureethylester extrahiert, getrocknet und eingeengt.
(Beispiele für die Darstellung von Enolestern von Cyclohexan-1,3-dionen und für die cyanidkatalysierte Umlagerung der Enolester sind z.B. in EP-A 186 118, US 4 780 127 genannt).
- 10 Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Cyclohexan-1,3-dione der Formel II sind bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (z.B. EP-A 71 707, EP-A 142 741, EP-A 243 313, US 4 249 937; WO 92/13821).
- 15 Die Carbonsäurehalogenide der Formel IIIa (mit L = Br, Cl) können auf an sich bekannte Art und Weise durch Umsetzung der Carbonsäuren der Formel IIIb mit Halogenierungsreagentien wie Thionylchlorid, Thionylbromid, Phosgen, Diphosgen, Triphosgen, Oxalylchlorid, Oxalylbromid hergestellt werden.
- 20 Die Carbonsäuren der Formel IIIb sind an sich bekannt oder können auf an sich bekannte Art und Weise dargestellt werden (The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 32, "Quinolines, Part I, II and III", Editor E. Taylor, Verlag Wiley & Sons;
- 25 The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 38, "Isoquinolines, Part I and II", Editor A. Weissenberger and E. Taylor, Verlag Wiley & Sons; T. Eicher, S. Hauptmann, "Chemie der Heterocyclen", Thieme Verlag 1994)
- 30 Beispielsweise können ggf. substituierte Aminobenzoesäuren durch Umsetzung mit Glycerin, ggf. substituierten Glycerinderivaten oder α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen nach Skraup zu den entsprechenden Chinolincarbonsäuren umgesetzt werden (vgl. EP-A 294 685, DE-A 33 26 225) (Schema 1)

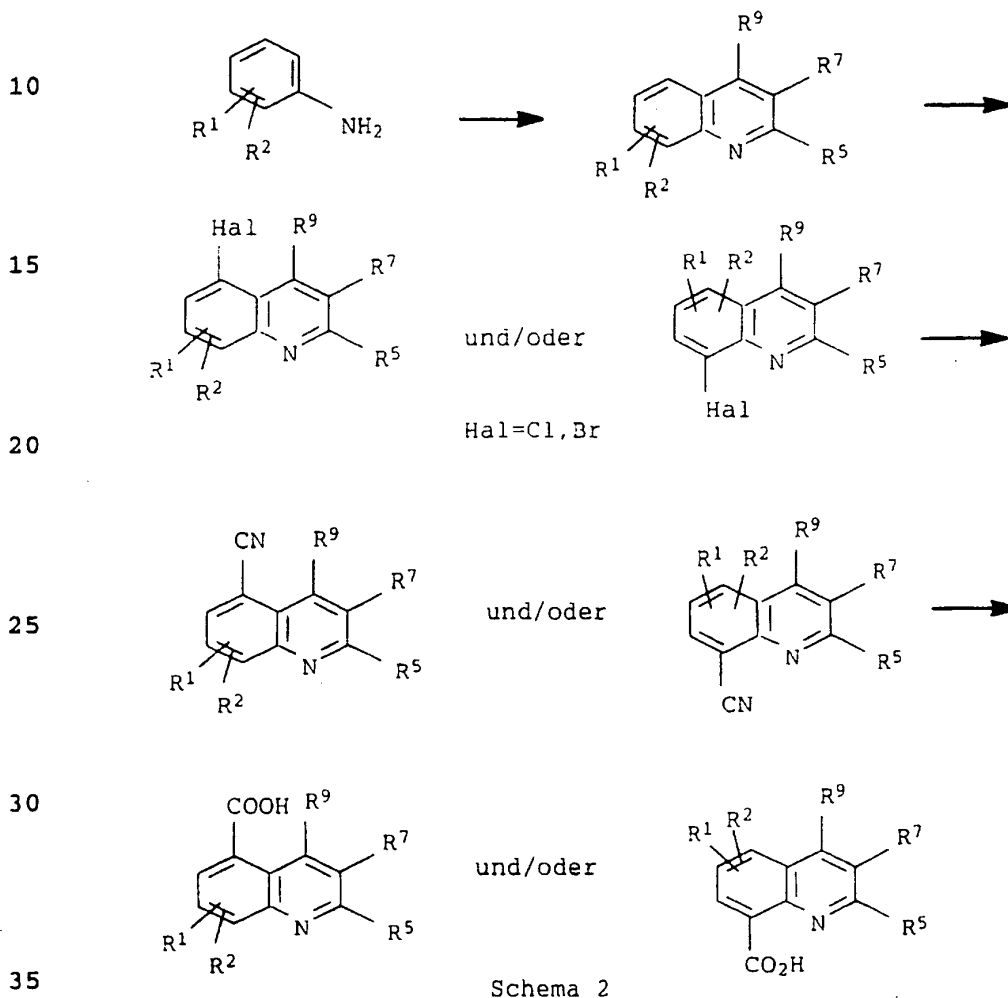
35



(Schema 1)

45

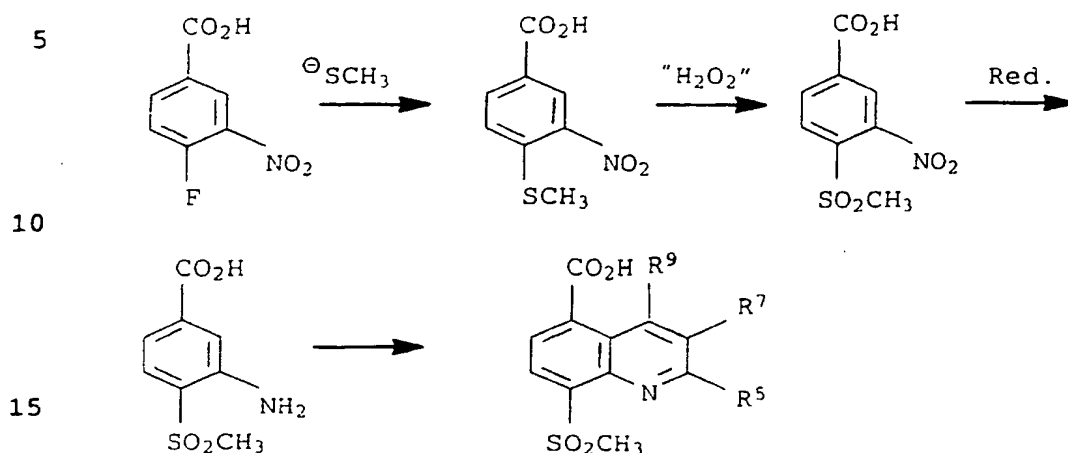
Ebenso ist es möglich, ggf. substituierte Aniline mit Glycerin, ggf. substituierten Glycerinderivaten oder α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen umzusetzen. Nach Halogenierung und Austausch der Halogenfunktion durch Cyanid (z.B. mittels Kupfer(I)cyanid) wird das Nitril zur entsprechenden Chinolincarbonsäure verseift (vgl. Khim. Greterotsikl. Soedin 1980, 3, 366 (\cong CA 93, 71504)). (Schema 2)



Nicht literaturbekannte Aniline können durch Reduktion aus den entsprechenden Nitrobenzolen erhalten werden. Hierfür eignen sich z.B. katalytische Hydrierung wie an Raneynickel, Pt/C, Pd/C, Rh/C oder auch Reduktion mit Eisenpulver, Zinkpulver etc. in einem Gemisch aus org. Säure, z.B. Essigsäure, Propionsäure und protischen Lösungsmittel wie Methanol, Ethanol oder Wasser.

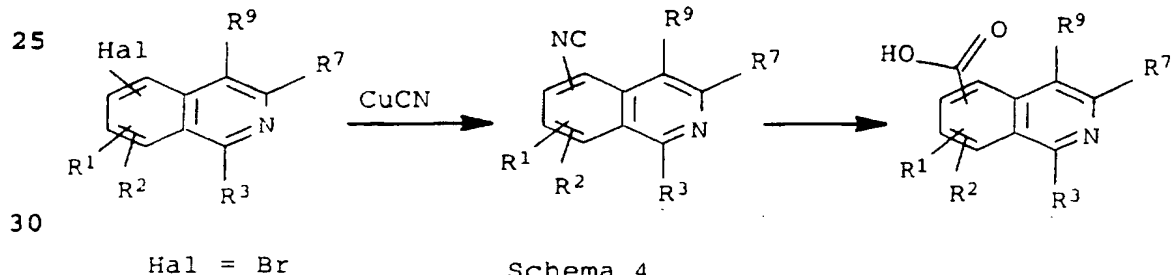
43

Die Nitrobenzole können durch Nitrierung, Substitutionsreaktionen etc. aufgebaut werden. Schema 3 stellt exemplarisch eine Synthese-Sequenz dar.



Schema 3

20 Isochinolincarbonsäuren können z.B. aus halogenierten Isochinolinen, anschließendem Halogen/Cyanid-Austausch (Chem. Ber. 1919, 52, 1749) und nachfolgender Verseifung aufgebaut werden. (Schema 4)

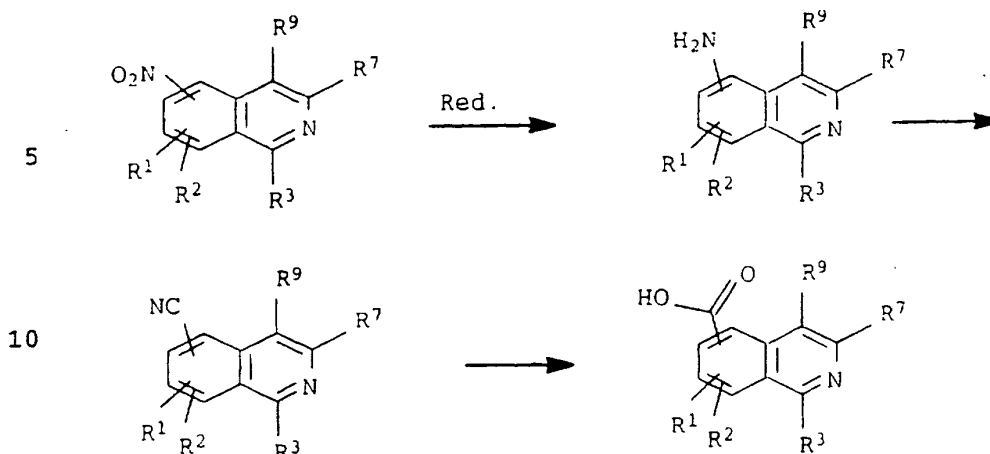


Schema 4

35 Ebenso ist es möglich aus nitrierten Isochinolinen die entsprechenden Aminoisoquinoline mittels Reduktion (wie oben genannt) darzustellen. Anschließende Diazotierung, Sandmeyer-Reaktion mit Cyanid und Verseifung führen zu Isochinolincarbonsäuren (Schema 5).

40

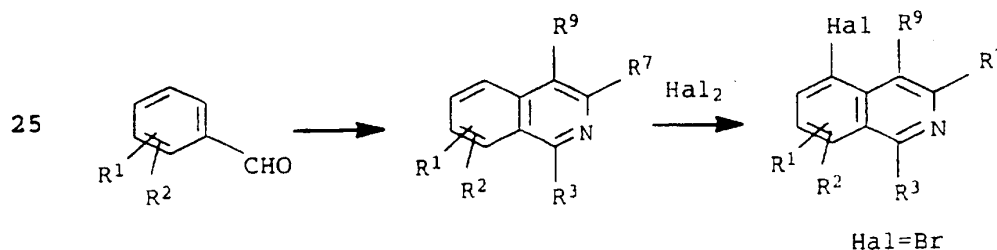
45



Schema 5

15

Halogenierte bzw. nitrierte Isochinoline können gemäß EP-A 633 262 dargestellt werden. Weiterhin ist es möglich, halogenierte Isochinoline ausgehend von ggf. substituierten Benzaldehyden, mittels Umsetzung mit Aminoacetaldehydacetal
20 und anschließender Halogenierung (Helv. Chim. Acta 1985, 68, 1828) zu erhalten (Schema 6).



Schema 6

30

Die N-Oxide der Chinolin- bzw. Isochinolincarbonsäuren können durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid aus den entsprechenden Chinolin- bzw. Isochinolincarbonsäuren erhalten werden. Es kann von Vorteil sein, die entsprechenden Säuren zuerst in den
35 C₁-C₆-Alkyl-Ester überzuführen, die Oxidation mit Wasserstoffperoxid durchzuführen und anschließend den Ester zu verseifen.

2,3-Dihydrochinolin-Derivate können u.a. durch Cyclisierung von γ -funktionalisierten, N-Alkylanilinen ggf. mit Hilfe von Lewis-
40 oder Protonensäuren, erhalten werden (Heterocycles 1986, 24, 2109; J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 1901).

Tetrahydroisochinolin-Derivate können aus Isochinolinen mittels Reduktion mit Wasserstoff, ggf. unter Metallkatalyse, z.B. an Pt
45 in Essigsäure, erhalten werden. Es ist aber auch möglich, Isochinoline mit Dimethylsulfat umzusetzen und diese durch Reduktion

45

mit Natriumboratanat in Tetrahydroisochinolin-Derivate überzuföhren.

Herstellbeispiele

5

2-(8-Bromchinolin-5-yl)-carbonyl-1,3-cyclohexandion
(Verbindung 5.02)

Stufe 1: 8-Brom-5-chinolincarbonsäurechlorid

10

2,3 g 8-Brom-5-chinolincarbonsäure wurden zusammen mit 40 ml Toluol, 1 Tropfen Dimethylformamid und 1,2 g Thionylchlorid 1 Stunde auf Rückflußtemperatur erwärmt. Danach wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das erhaltene Säurechlorid direkt weiter umgesetzt.

15

Stufe 2: 0,9 g 1,3-Cyclohexandion, 10 ml Methylenchlorid und 0,9 g Triethylamin wurden vorgelegt und bei 0-10°C 2,1 g Säurechlorid aus Stufe 1 in 30 ml Methylenchlorid zugetropft. Es wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Reaktionslösung wurde dann mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure sauer gestellt und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet und eingeeengt. Das o-acylierte Zwischenprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel gereinigt.

20

25

Ausbeute: 1,2 g
(Schmelzpunkt: 118°C)

Stufe 3: 1,1 g des O-acylierten Zwischenproduktes aus Stufe 2 wurden in 30 ml Acetonitril gelöst und dann mit 1,1 g Triethylamin und 0,2 g Acetoncyanhydrin versetzt. Man rührte 1 Stunde. Danach wurde die Reaktionslösung auf 2 N Salzsäure gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Man behandelte die organische Phase anschließend mit Natriumcarbonat-Lösung, stellt die wäßrige alkalische Phase sauer und extrahiert wieder mit Essigsäureethylester. Die organische Phase wurde getrocknet, eingeeengt und durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt.

30

35

Ausbeute: 0,13 g
(Schmelzpunkt: 180°C)

40

2-(5-Nitrochinolin-8-yl)-carbonyl-cyclohexan-1,3-dion
(Verbindung 8.01)

1,0 g 5-Nitro-8-chinolincarbonsäure wurden mit 0,5 g 1,3-Cyclohexandion und 1,0 g Dicyclohexylcarbodiimid etwa 12 Stunden in 15 ml Acetonitril bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gab man 0,7 g Triethylamin und 0,2 ml Acetoncyanhydrin zu. Nach

45

46

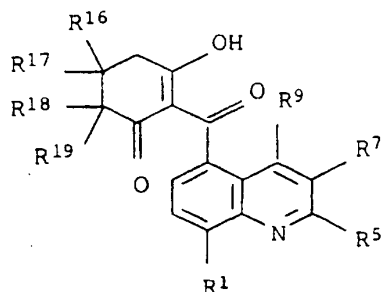
4 Stunden gab man die Reaktionslösung auf wäßrige Natriumcarbonat-Lösung, extrahierte mit Essigsäureethylester, stellte die wäßrige Phase mit Salzsäure sauer und extrahierte mit Essigsäureethylester. Man trocknete die organische Phase, destillierte das Lösungsmittel ab und chromatographierte an Kieselgel.

Ausbeute: 0,14 g

(¹H-NMR (CDCl₃, δ in ppm): 2,10 (2H); 2,36 (2H); 2,85 (2H); 7,62 (2H); 8,43 (1H); 8,93 (1H); 9,06 (1H); 16,39 (1H))

10 In den folgenden Tabellen 5-16 sind neben den vorstehend beschriebenen Heteroylderivaten der Formel I noch weitere aufgeführt, die in analoger Weise hergestellt wurden oder herstellbar sind:

15 Tabelle 5



Ia (mit R², R¹⁴, R¹⁵ = H)

Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁷	R ⁹	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁸	R ¹⁹	physikalische Daten Fp [°C]; ¹ H-NMR [ppm]
5.01	Br	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	1,17 (6H); 2,53 (4H); 7,29 (1H); 7,48 (1H); 8,06 (1H); 8,19 (1H); 9,07 (1H);
5.02	Br	H	H	H	H	H	H	H	180
5.03	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	152
5.04	OCH ₃	H	H	H	CH ₃	H	H	H	134
5.05	Cl	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	112
5.06	Cl	H	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	110
5.07	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	190-195
5.08	SO ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	H	H	117
5.09	SO ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	84
5.10	SO ₂ CH ₃	H	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	95-98
5.11	Cl	H	H	H	H	H	H	H	175-179
5.12	Cl	H	H	H	CH ₃	H	H	H	1,16 (3H); 2,18 (1H); 2,37 (1H); 2,56 (2H); 2,91 (1H); 7,38 (1H); 7,49 (1H); 7,86 (1H); 8,20 (1H); 9,06 (1H); 16,70 (1H);

47

Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁷	R ⁹	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁸	R ¹⁹	physikalische Daten Fp [°C]; ¹ H-NMR [ppm]
5.13	CH ₃	H	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	1,13 (6H); 1,92 (2H); 2,49 (2H); 2,86 (3H); 7,38 (2H); 7,59 (1H); 8,21 (1H); 8,94 (1H); 17,18 (1H);
5.14	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	1,11 (6H); 2,47 (4H); 2,81 (3H); 7,42 (2H); 7,55 (1H); 8,32 (1H); 8,93 (1H);
5.15	OCH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	172
5.16	OCH ₃	H	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	67
5.17	OCH ₃	H	H	H	H	H	H	H	148
5.18	Br	H	H	H	CH ₃	H	H	H	106
5.19	Br	H	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	115
5.20	Cl	CH ₃	H	H	H	H	H	H	199-200
5.21	Cl	CH ₃	H	H	CH ₃	H	H	H	189-191
5.22	Cl	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	153
5.23	Cl	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	144-146
5.24	Cl	H	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	124-128
5.25	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	139-141
5.26	Cl	H	CH ₃	H	H	H	H	H	161-162
5.27	F	H	H	H	H	H	H	H	129-132
5.28	F	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	100
5.29	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	62-63
5.30	Cl	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	173
5.31	Cl	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	181
5.32	Cl	H	Cl	H	H	H	H	H	
5.33	Cl	H	Cl	H	CH ₃	CH ₃	H	H	

35

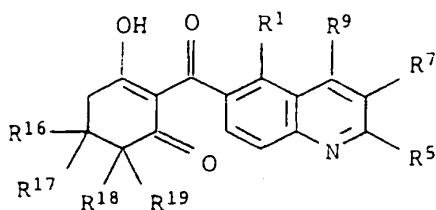
40

45

48

Tabelle 6

5



I (mit $R^2, R^{14}, R^{15} = H$
und $Z = Z^1$)

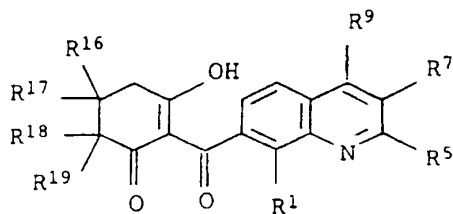
10

Nr.	R^1	R^5	R^7	R^9	R^{16}	R^{17}	R^{18}	R^{19}	physikalische Daten Fp [°C]; 1H -NMR [ppm]
6.01	NO_2	H	H	H	H	H	CH_3	CH_3	
6.02	NO_2	H	H	H	CH_3	CH_3	H	H	1,25 (s, 6H); 2,55 (s, 2H); 3,05 (s, 2H); 7,55 (q, 1H); 8,05 (d, 1H); 8,45 (d, 1H); 8,75 (d, 1H); 9,10 (d, 1H)
6.03	NO_2	H	H	H	H	H	H	H	
6.04	Cl	H	H	H	H	H	CH_3	CH_3	
6.05	Cl	H	H	H	CH_3	CH_3	H	H	204
6.06	Cl	H	H	H	H	H	H	H	2,09 (2H); 2,45 (2H); 2,81 (2H); 7,58 (2H); 8,10 (1H); 8,65 (1H); 9,00 (1H); 17,05 (1H)

20

Tabelle 7

25



Ib (mit $R^2, R^{14}, R^{15} = H$)

30

35

Nr.	R^1	R^5	R^7	R^9	R^{16}	R^{17}	R^{18}	R^{19}	physikalische Daten Fp [°C]
7.01	CH_3	H	H	H	H	H	H	H	110
7.02	CH_3	H	H	H	CH_3	CH_3	H	H	130-133
7.03	CH_3	H	H	H	CH_3	H	H	H	106
7.04	CH_3	H	H	H	H	H	CH_3	CH_3	110

40

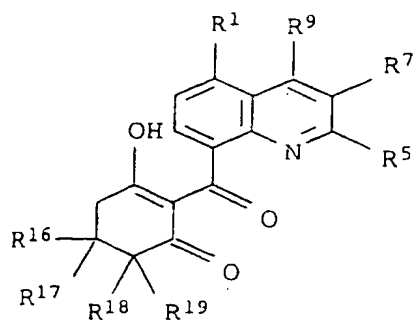
45

49

Tabelle 8

5

10

Ic (mit R², R¹⁴, R¹⁵ = H)

15

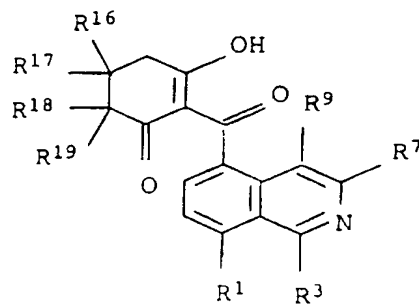
Nr	R ¹	R ⁵	R ⁷	R ⁹	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁸	R ¹⁹	physikalische Daten Fp [°C]; ¹ H-NMR [ppm]
8.01	NO ₂	H	H	H	H	H	H	H	2,10 (2H); 2,36 (2H); 2,85 (2H); 7,62 (2H); 8,43 (1H); 8,93 (1H); 9,06 (1H); 16,39 (1H);
8.02	NO ₂	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	188
8.03	SO ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	137-138

20

Tabelle 9

25

30

Id (mit R², R¹⁴, R¹⁵ = H)

35

Nr.	R ¹	R ³	R ⁷	R ⁹	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁸	R ¹⁹	physikalische Daten Fp [°C]; ¹ H-NMR [ppm]
9.01	NO ₂	H	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	
9.02	Cl	H	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	
9.03	NO ₂	H	H	H	H	H	H	H	
9.04	Cl	H	H	H	H	H	H	H	

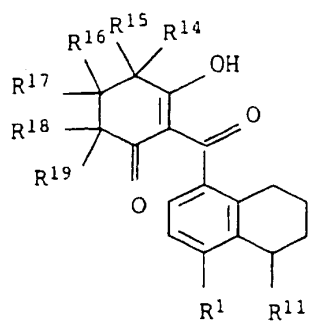
40

45

50

Tabelle 10

5



If (mit $R^2, R^5, R^6, R^7, R^8,$
 $R^9, R^{10} = H$)

10

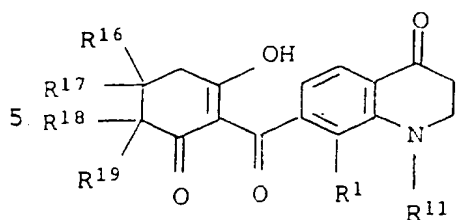
Nr.	R^1	R^{11}	R^{14}	R^{15}	R^{16}	R^{17}	R^{18}	R^{19}	physikalische Daten 1H -NMR [ppm]
10.01	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	
10.02	F	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	
10.03	Cl	CH ₃	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	
10.04	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	1,0-2,6 (10H); 2,28 (3H); 2,65 (3H); 3,09 (2H); 6,59 (1H); 6,95 (1H); 17,5 (1H)
10.05	F	CH ₃	H	H	H	H	H	H	
10.06	Cl	CH ₃	H	H	H	H	H	H	
10.07	CH ₃	COCH ₃	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	
10.08	F	COCH ₃	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	
10.09	Cl	COCH ₃	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	1,1-2,0 (14H); 2,00 (3H); 2,30 (3H); 2,65 (2H); 2,90 (2H); 4,80 (2H); 7,00 (1H); 7,15 (1H); 17,9 (1H)
10.10	F	COCH ₃	H	H	H	H	H	H	
10.11	Cl	COCH ₃	H	H	H	H	H	H	
10.12	CH ₃	COCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	H	

35

40

45

Tabelle 11

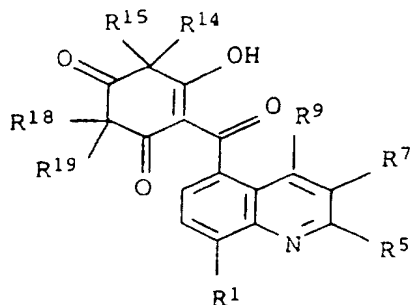


If (mit $R^2, R^5, R^6, R^7, R^8, R^{14}, R^{15} = H$;
 $"CR^9R^{10}" = "C=O"$)

10	Nr.	R^1	R^{11}	R^{16}	R^{17}	R^{18}	R^{19}	physikalische Daten Fp [°C]; 1H -NMR [ppm]
	11.01	CH ₃	COCH ₃	H	H	H	H	68
	11.02	CH ₃	COCH ₃	CH ₃	H	H	H	73
	11.03	CH ₃	COCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	54
15	11.04	H	COCH ₃	H	H	H	H	1,79 (2H); 2,28 (3H); 2,48 (4H); 2,80 (2H); 4,16 (2H); 7,58 (1H); 7,89 (1H); 8,02 (1H)

Tabelle 12

20



Ia (mit $R^2 = H$, $"CR^{16}R^{17}" = "C=O"$)

25

30

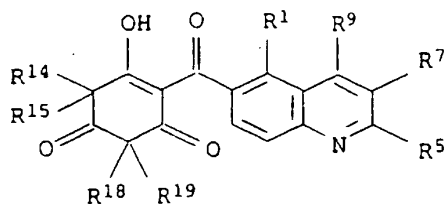
	Nr.	R^1	R^5	R^7	R^9	R^{14}	R^{15}	R^{18}	R^{19}	physikalische Daten Fp [°C]; 1H -NMR [ppm]
	12.01	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	91-95
35	12.02	Cl	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1,35 (6H); 1,60 (6H); 2,55 (3H); 7,31 (1H); 7,72 (1H); 7,95 (1H); 8,91 (1H); 17,7 (1H)
	12.03	F	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	121
	12.04	SO ₂ CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	200
40	12.05	Cl	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	60
	12.06	Br	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1,35 (6H); 1,65 (6H); 7,22 (1H); 7,47 (1H); 8,07 (1H); 8,24 (1H); 9,10 (1H); 17,8 (1H)
45	12.07	Cl	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	65
	12.08	OCH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	88

52

Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁷	R ⁹	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁸	R ¹⁹	physikalische Daten Fp [°C];; ¹ H-NMR [ppm]
12.09	SO ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1,28 (6H); 2,60 (3H); 3,66 (3H); 6,50 (1H); 7,00 (1H); 8,05 (1H); 8,20 (1H)
12.10	Cl	H	Cl	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
12.11	Cl	H	Br	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
12.12	Br	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	71
12.13	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1,25 (6H); 2,21 (3H); 3,58 (3H); 7,15 (1H); 8,05 (1H); 8,22 (1H); 8,81 (1H)
12.14	Br	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1,32 (6H); 1,55 (6H); 2,80 (3H); 7,16 (1H); 7,33 (1H); 8,00 (1H); 8,10 (1H)

Tabelle 13

20



I (mit R² = H, "CR¹⁶R¹⁷"
= "C=O" und Z = Z¹)

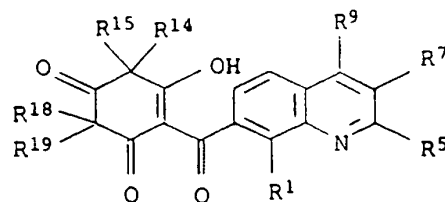
25

Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁷	R ⁹	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁸	R ¹⁹	physikalische Daten Fp [°C]
13.01	NO ₂	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
13.02	Cl	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	

30

Tabelle 14

35



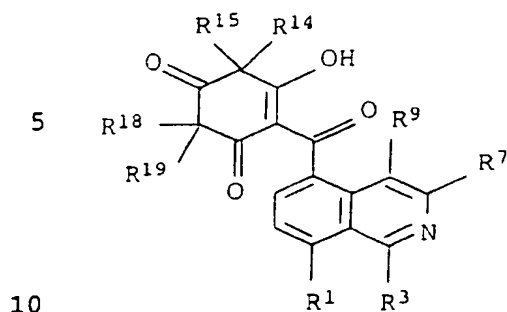
Ib (mit R² = H,
"CR¹⁶R¹⁷" = "C=O")

40

Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁷	R ⁹	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁸	R ¹⁹	physikalische Daten Fp [°C]
14.01	CH ₃	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	82

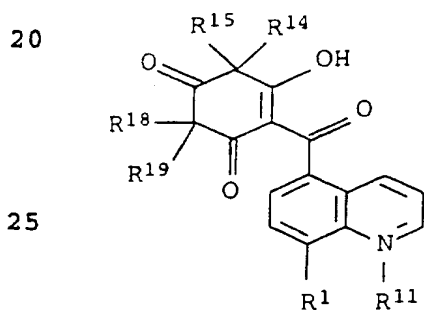
45

Tabelle 15

Id (mit $R^2 = H$, "CR¹⁶R¹⁷" = "CO")

15	Nr.	R ¹	R ³	R ⁷	R ⁹	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁸	R ¹⁹	physikalische Daten Fp [°C]
	15.01	NO ₂	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
	15.02	Cl	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	

Tabelle 16

Id (mit $R^2, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10} = H$;
"CR¹⁶R¹⁷" = "C=O")

30	Nr.	R ¹	R ¹¹	R ¹⁴	R ¹⁵	R ¹⁸	R ¹⁹	physikalische Daten Fp [°C]
	16.01	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	120
	16.02	Cl	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
35	16.03	F	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
	16.04	CH ₃	COCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
	16.05	Cl	COCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
	16.06	F	COCH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	

40 Nachfolgend sind die Synthesen einiger Carbonsäuren der Formel IIIb aufgeführt.

54

8-Methylsulfonyl-5-chinolincarbonsäure
(Verbindung 17.06)

Stufe 1: 3-Nitro-4-thiomethylbenzoesäure

- 5 0,75 mol 4-Fluor-3-nitrobenzoesäure wurden in
2 l Methanol vorgelegt und 0,75 mol Natriummethylat
zugetropft. Danach wurden 0,83 mol Natriumthiomethylat
zugegeben und das Reaktionsgemisch 5 Stunden auf 55 bis
10 60°C erwärmt. Nach Abkühlen wurde 1 l Wasser zugegeben,
der Niederschlag abgesaugt und mit 100 ml Methylenchlorid
gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand in 500 ml 2 N
Salzsäure aufgenommen, der sich bildende Niederschlag
abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde
15 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert.
Ausbeute: 127,6 g (79%) (gelber Feststoff)
(Schmelzpunkt: 245-247°C)

Stufe 2: 3-Nitro-4-methylsulfonylbenzoesäure

- 20 0,22 mol 3-Nitro-4-thiomethylbenzoesäure wurden zusammen
mit 800 ml Eisessig und 5,4 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ vorgelegt. Bei
einer Temperatur von 55°C wurden 1,32 mol H_2O_2 (30 %ig)
zugetropft. Dann 20 Minuten bei 50°C und 2 Stunden bei
25 70°C gerührt. Man rührte die Reaktionslösung nach Abküh-
len in 1 l Wasser ein, saugte den Niederschlag ab, wusch
den Rückstand mit Wasser und trocknete das Produkt im
Vakuum.
Ausbeute: 47,4 g (88%) (weiße Kristalle)
(IR (v in cm^{-1}): 1699, 1558, 1371, 1322, 1155)

Stufe 3: 3-Amino-4-methylsulfonylbenzoesäure

- 30 0,447 mol 3-Nitro-4-methylsulfonylbenzoesäure wurden
zusammen mit 100 g Raney-Nickel in 2,5 l Methanol mit
Wasserstoff reduziert. Danach erhitzte man auf Rückfluß-
35 temperatur und saugte heiß ab. Das Filtrat wurde ein-
geengt.
Ausbeute: 88,1 g (91%)
($^1\text{H-NMR}$ (d_6 -DMSO, δ in ppm): 3,18 (3H); 6,25 (2H);
7,21 (1H); 7,48 (1H); 7,72 (1H); 13,8 (1H))

Stufe 4: 8-Methylsulfonyl-5-chinolincarbonsäure

- 40 38 ml Wasser und 102 g konz. Schwefelsäure wurden auf
110°C erwärmt. Bei 95°C wurden 0,25 mol 3-Amino-4-methyl-
sulfonylbenzoesäure zugegeben. Danach wurde auf 140°C
45 erhitzt und 0,8 g Natriumiodid und 0,3 mol Glycerin zuge-
geben. Man erhöhte nun die Reaktionstemperatur auf 150°C.
Während des Aufheizens und Nachrührens (1 Stunde) bei

55

150°C fielen 47 g Destillat an. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch vorsichtig mit 200 ml Wasser versetzt und mit weiteren 800 ml Wasser verdünnt. Anschließend wurde mit 20%iger Natronlauge auf pH 13 gestellt, 5
filtriert und mit Schwefelsäure auf pH 3,5 gebracht. Der Prozess wurde wiederholt. Es fiel ein Niederschlag an, der abgesaugt wurde. Das Filtrat wurde auf pH = 2 gebracht und der entstehende Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

10 Ausbeute: 44,9 g (71%)
(¹H-NMR (d₆-DMSO, δ in ppm): 3,70 (3H); 7,82 (1H); 8,40 (1H); 8,68 (1H); 9,32 (1H); 9,66 (1H), 14,01 (1H))

8-Bromchinolin-5-carbonsäure

15 (Verbindung 17.05)

Stufe 1: 5-Amino-8-bromchinolin

Zu einem Gemisch aus 7,75 g Eisenpulver, 18 ml Eisessig und 9 ml Ethanol wurden bei Rückflußtemperatur 10,0 g 20
8-Brom-5-nitrochinolin in 68 ml Eisessig und 34 ml Ethanol zugetropft. Nach 45 Minuten Rühren bei Rückflußtemperatur, kühlte man ab und filtrierte über Kieselgur. Das Filtrat wurde eingeeengt, in Methylenchlorid aufgenommen, mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, getrocknet und eingeeengt. 25

Ausbeute: 7,90 g
(¹H-NMR (CDCl₃; δ in ppm): 4,22 (bs, 2H); 7,71 (m, 1H); 7,40 (m, 1H); 7,80 (m, 1H); 8,18 (m, 1H); 9,00 (m, 1H))

30 Stufe 2: 8-Brom-5-cyanochinolin

Zu einem Gemisch aus 0,70 g 5-Amino-8-bromchinolin und 3,15 ml Essigsäure tropfte man 0,60 g konz. Salzsäure und rührte 1 Stunde bei Raumtemperatur. Anschließend gab man bei 0-5°C 0,22 g Natriumnitrit in 0,45 ml Wasser zu und rührte 1 Stunde. Nach Zugabe von 20 mg Harnstoff in 35
0,16 ml Wasser wurde eine weitere Stunde bei 0-5°C gerührt.

Diese Lösung wird zu einem Zweiphasensystem aus Toluol/Kupfer(I)cyanidlösung gegeben, das wie folgt dargestellt wurde. Zu einer Lösung von 1,06 g 10 %iger Ammoniak-Lösung und 0,77 g Natriumcyanid wurde eine Lösung von 0,79 g Kupfer(II)sulfat in 2,2 ml Wasser zugetropft und mit 6 ml Toluol unterschichtet. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde von unlöslichen Bestandteilen 40
abfiltriert und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. 45

56

Ausbeute: 0,50 g

(¹H-NMR (CDCl₃; δ in ppm): 7,61 (m, 1H); 7,76 (m, 1H);
8,19 (m, 1H); 8,59 (m, 1H); 9,17 (m, 1H))

5 Stufe 3: 8-Bromchinolin-5-carbonsäure

Bei 150°C wurden zu 10,10 g 75 %iger Schwefelsäure 5,0 g
8-Brom-5-cyanochinolin portionsweise zugegeben. Nach
einer Stunde wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, auf
Eiswasser gegossen und mit Essigsäureethylester extra-
10 hiert. Die organische Phase wurde getrocknet und ein-
geengt.

Ausbeute: 3,6 g

(¹H-NMR (d₆-DMSO; δ in ppm): 7,80 (m, 1H); 8,18 (m, 1H);
8,30 (m, 1H); 9,15 (m, 1H); 9,40 (m, 1H))

15

5-Nitro-6-chinolincarbonsäure
(Verbindung 18.01)

Stufe 1: 5-Nitro-6-methylchinolin

20

Zu 1 l konzentrierter Schwefelsäure wurden 2,45 mol
6-Methylchinolin zugegeben und bei 0 bis 10°C 2,94 mol
65 %ige Salpetersäure zugetropft. Es wurde eine Stunde
nachgerührt, auf Eis gegossen, mit Natronlauge auf pH 2,5
eingestellt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über
25 Magnesiumsulfat getrocknet.

Ausbeute: 313,0 g farblose Kristalle

(¹H-NMR (CDCl₃; δ in ppm): 2,55 (s, 3H); 7,55 (q, 1H);
7,60 (d, 1H); 8,10 (d, 1H); 8,15 (d, 1H); 8,95 (q, 1H))

30 Stufe 2: 5-Nitrochinolin-6-carbonsäure

Zu 1,3 l Schwefelsäure wurden 20,0 g Vanadiumpentoxid und
0,74 mol 5-Nitro-6-methylchinolin gegeben und bei 140°C
mit einer Dosier-Pumpe 200 ml 65 %ige Salpetersäure über
40 Stunden zudosiert. Die Lösung wurde anschließend auf
35 Eis gegossen, mit Natronlauge auf pH 8,0 eingestellt,
abgesaugt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Man er-
hielt 81,0 g Edukt zurück. Die Mutterlauge wurde mit
Schwefelsäure auf pH 2,5 gestellt, abgesaugt und über
Magnesiumsulfat getrocknet.

40

Ausbeute: 67,0 g farblose Kristalle

(¹H-NMR (d₆-DMSO; δ in ppm): 7,80 (q, 1H); 8,20 (d, 1H);
8,25 (d, 1H); 8,40 (d, 1H); 9,20 (d, 1H))

45

57

5-Nitrochinolin-8-carbonsäure
(Verbindung 20.03)

Stufe 1: 8-Cyano-5-nitrochinolin

5 5,80 g 8-Brom-5-nitrochinolin und 2,00 g Kupfer(I)cyanid wurden in 15 ml Dimethylformamid 5 Stunden auf 150°C erwärmt. Nach Abkühlen wurde Methylenchlorid zugegeben, unlösliche Bestandteile abfiltriert und das Filtrat eingengt.

10 Ausbeute: 3,90 g
(¹H-NMR (CDCl₃; δ in ppm): 7,84 (m, 1H); 8,37 (m, 1H); 8,40 (m, 1H); 9,00 (m, 1H); 9,24 (m, 1H))

Stufe 2: 5-Nitrochinolin-8-carbonsäure

15 Bei 150°C wurden zu 3,50 g 75 %iger Schwefelsäure 1,50 g 8-Cyano-5-nitrochinolin portionsweise zugegeben. Nach einer Stunde Rühren wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, auf Eiswasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet und
20 das Lösungsmittel am Vakuum entfernt.

Ausbeute: 1,1 g
(Schmelzpunkt: 210°C)
(¹H-NMR (d₆-DMSO; δ in ppm): 8,00 (m, 1H); 8,49 (m, 1H); 8,58 (m, 1H); 9,01 (m, 1H); 9,22 (m, 1H); 15,0 (bs, 1H))

25

1,8-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-5-carbonsäure
(Verbindung 22.01)

Stufe 1: 8-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-5-carbonsäure

30 0,1 mol 8-Methylchinolin-5-carbonsäure wurden in 1,5 l Ethanol suspendiert und mit 10,0 g 5 %igem Palladium auf Aktivkohle versetzt. Im Autoklaven wurde bei 50°C mit Wasserstoff (1 bar) innerhalb von 48 Stunden reduziert (HPLC-Kontrolle). Anschließend wurde das Reaktionsgemisch
35 filtriert, der Filterkuchen mit Ethanol gewaschen und die vereinigten organischen Filtrate eingengt.

Ausbeute: 17,4 g eines gelben Feststoffes
(¹H-NMR (d₆-DMSO; δ in ppm): 1,75 (m, 2H); 2,05 (s, 3H); 2,90 (m, 2H); 3,25 (m, 2H); 5,10 (brs, 2H); 6,80 (d, 1H);
40 6,90 (d, 1H))

(Schmelzpunkt: 130°C)

45

58

- Stufe 2: 1,8-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-5-carbonsäure
Zu 5 mmol 8-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-5-carbon-
säure und 50 mmol Paraformaldehyd in 30 ml Eisessig wur-
den 24 mmol Natriumcyanborhydrid gegeben, wobei im Eisbad
5 auf unter 30°C gehalten wurde. Nach 15 Stunden Rühren bei
Raumtemperatur wurde auf Eis gegossen und mit Natronlauge
auf pH 4 gestellt. Nun wurde mit Essigsäureethylester
extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen,
über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt.
10 Ausbeute: 0,75 g farblose Kristalle
(¹H-NMR (d₆-DMSO; δ in ppm): 1,75 (m, 2H); 2,25 (d, 3H);
2,65 (s, 3H); 3,00 (m, 4H); 7,05 (d, 1H); 7,30 (d, 1H))
- 1-Acetyl-2,3-dihydro-4-chinolon-7-carbonsäure
15 (Verbindung 23.02)
- Stufe 1: N-(2-Cyanoethyl)-3-aminobenzoessäure
200,0 g 3-Aminobenzoessäure in 2 l Wasser wurden mit
53,2 g Natriumhydroxid versetzt. Bei 30°C wurden 126,6 g
20 Acrylnitril zugetropft und anschließend wurde 22 Stunden
auf Rückflußtemperatur erwärmt. Man kühlte dann auf 5°C
ab, gab Essigsäure zu (pH=5) und saugte den Niederschlag,
der mit Wasser gewaschen wurde, ab.
Ausbeute: 266,3 g
25 (¹H-NMR (d₆-DMSO; δ in ppm): 2,75 (2H); 3,38 (2H);
6,21 (1H); 6,87 (1H); 7,21 (2H); 12,70 (1H))
- Stufe 2: N-(2-Carboxyethyl)-3-aminobenzoessäure
266,0 g N-(2-Cyanoethyl)-3-aminobenzoessäure wurden zusam-
30 men mit 336,0 g Natriumhydroxid in 3 l Wasser 5 Stunden
unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen stellte man an-
schließend mit Salzsäure auf pH 3, kühlte und saugte
den Niederschlag ab.
Ausbeute: 269,2 g
35 (Schmelzpunkt: 211°C)
- Stufe 3: 2,3-Dihydro-4-chinolon-7-carbonsäure
50,0 g der Carbonsäure aus Stufe 2 wurden portionsweise
zu 500,0 g Polyphosphorsäure bei 110°C gegeben. Man
40 rührte 1 Stunde nach. Danach gab man den Reaktionsansatz
auf Eis, trennte den Niederschlag ab und extrahiert
mit Essigsäureethylester. Die organische Phase wurde
anschließend getrocknet und eingeeengt.
Ausbeute: 9,2 g
45 (¹H-NMR (d₆-DMSO; δ in ppm): 2,52 (2H); 3,41 (2H);
7,05 (2H); 7,40 (1H); 7,65 (1H))

59

Stufe 4: 1-Acetyl-2,3-dihydro-4-chinolon-7-carbonsäure

5,0 g 2,3-Dihydro-4-chinolon-7-carbonsäure und 22,5 g Essigsäureanhydrid wurden 1 Stunde auf 100°C erwärmt.

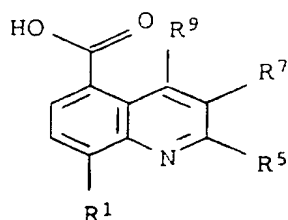
Nach dem Abkühlen wurde Wasser zugegeben und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet und eingeeengt.

Ausbeute: 4,8 g

(Schmelzpunkt: 150°C)

10 In den folgenden Tabellen 17-24 sind neben den voranstehend beschriebenen Carbonsäuren der Formel IIIb noch weitere aufgeführt, die in analoger Weise hergestellt wurden oder herstellbar sind.

Tabelle 17



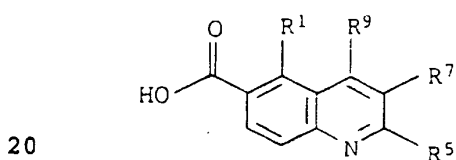
IIIb

Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁷	R ⁹	physikalische Daten ¹ H-NMR [ppm]; Fp [°C]
17.01	F	H	H	H	7,66 (m, 1H); 7,80 (m, 1H); 8,30 (m, 1H); 9,01 (m, 1H); 9,55 (m, 1H);
17.02	Cl	H	H	H	7,80 (m, 1H); 8,09 (m, 1H); 8,25 (m, 1H); 9,10 (m, 1H); 9,41 (m, 1H); 13,1 (bs, 1H);
17.03	Cl	H	CH ₃	H	2,56 (s, 3H); 7,91 (m, 1H); 8,15 (m, 1H); 8,96 (m, 1H); 9,16 (m, 1H); 13,1 (bs, 1H);
17.04	Cl	CH ₃	H	H	2,73 (s, 3H); 7,49 (m, 1H); 7,65 (m, 1H); 8,14 (m, 1H); 9,23 (m, 1H); 13,1 (bs, 1H);
17.05	Br	H	H	H	7,80 (m, 1H); 8,18 (m, 1H); 8,30 (m, 1H); 9,15 (m, 1H); 9,40 (m, 1H);
17.06	SO ₂ CH ₃	H	H	H	3,70 (s, 3H); 7,82 (m, 1H); 8,40 (m, 1H); 8,68 (m, 1H); 9,32 (m, 1H); 9,66 (m, 1H); 14,01 (bs, 1H);
17.07	SO ₂ CH ₃	H	CH ₃	H	2,60 (s, 3H); 3,63 (s, 3H); 8,26 (m, 1H); 8,40 (m, 1H); 9,10 (m, 1H); 9,14 (m, 1H);

60

5	Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁷	R ⁹	physikalische Daten ¹ H-NMR [ppm]; Fp [°C]
	17.08	SO ₂ CH ₃	CH ₃	H	H	2,80 (m, 3H); 3,66 (s, 3H); 7,70 (m, 1H); 8,28 (m, 1H); 8,45 (m, 1H); 9,16 (m, 1H);
	17.09	CH ₃	H	H	H	290
	17.10	OH	H	H	H	7,39 (m, 1H); 7,90 (m, 1H); 8,33 (m, 1H); 8,89 (m, 1H); 9,70 (m, 1H);
	17.11	OCH ₃	H	H	H	4,04 (s, 3H); 7,33 (m, 1H); 7,68 (m, 1H); 8,31 (m, 1H); 8,90 (m, 1H); 9,60 (m, 1H);

15 Tabelle 18

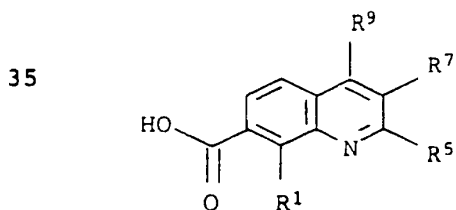


IIIb

25	Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁷	R ⁹	physikalische Daten ¹ H-NMR [ppm]
	18.01	NO ₂	H	H	H	7,80 (q, 1H); 8,20 (d, 1H); 8,25 (d, 1H); 8,40 (d, 1H); 9,20 (d, 1H)
	18.02	Cl	H	H	H	
	18.03	Br	H	H	H	

30

Tabelle 19



IIIb

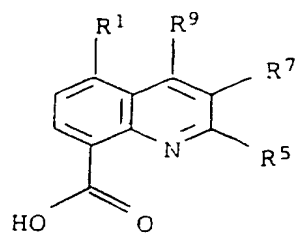
40	Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁷	R ⁹	physikalische Daten ¹ H-NMR [ppm]
	19.01	CH ₃	H	H	H	3,01 (s, 3H); 7,64 (m, 1H); 7,93 (m, 1H); 8,42 (m, 2H); 9,01 (m, 1H); 13,30 (bs, 1H);

45

61

Tabelle 20

5



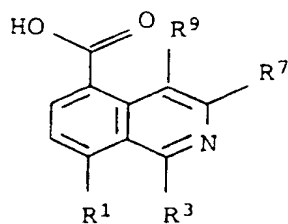
IIIb

10

Nr.	R ¹	R ⁵	R ⁷	R ⁹	physikalische Daten Fp [°C]
20.01	Cl	H	H	H	199
20.02	SO ₂ CH ₃	H	H	H	231
15 20.03	NO ₂	H	H	H	210
20.04	H	H	H	H	177

Tabelle 21

20



IIIb

25

30

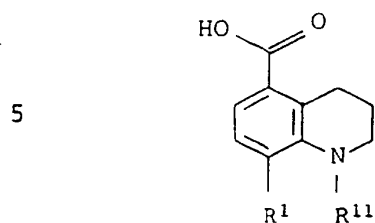
Nr.	R ¹	R ³	R ⁷	R ⁹	physikalische Daten Fp [°C]; ¹ H-NMR [ppm]
21.01	NO ₂	H	H	H	
21.02	Cl	H	H	H	

35

40

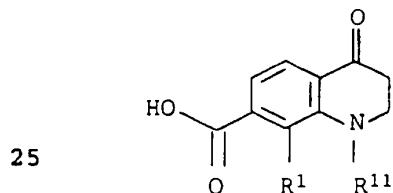
45

Tabelle 22



10	Nr.	R ¹	R ¹¹	physikalische Daten
				Fp [°C]; ¹ H-NMR [ppm]
	22.01	CH ₃	CH ₃	1,75 (m, 2H); 2,25 (s, 3H); 2,65 (s, 3H); 3,00 (m, 4H); 7,05 (d, 1H); 7,30 (d, 1H)
15	22.02	F	CH ₃	
	22.03	CH ₃	CH ₃ CO	182
	22.04	F	CH ₃ CO	

20 Tabelle 23



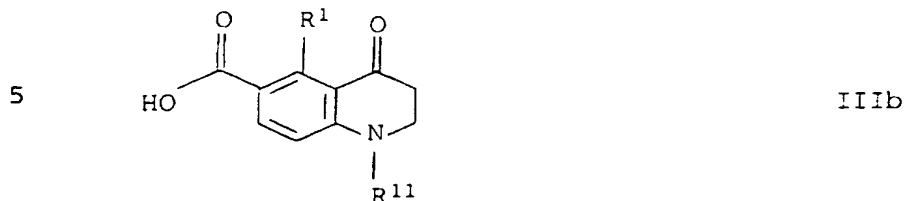
IIIb

30	Nr.	R ¹	R ¹¹	physikalische Daten
				¹ H-NMR [ppm]; Fp [°C]
	23.01	H	H	2,52 (m, 2H); 3,42 (m, 2H); 7,10 (m, 1H); 7,37 (m, 1H); 7,61 (m, 1H); 12,8 (s, 1H);
	23.02	H	COCH ₃	150
35	23.03	CH ₃	COCH ₃	2,20 (s, 3H); 2,48 (m, 2H); 2,70 (s, 3H); 3,11 (m, 1H); 3,86 (m, 1H); 4,39 (m, 1H); 7,61 (m, 1H); 7,79 (m, 1H); 12,80 (bs, 1H);

40

45

Tabelle 24



10

Nr.	R ¹	R ¹¹	physikalische Daten ¹ H-NMR [ppm]
24.01	H	COCH ₃	2,36 (s,3H); 2,85 (m,2H); 4,17 (m,2H); 7,89 (m,1H); 8,09 (m,1H); 8,40 (m,1H); 13,1 (bs,1H);

15

Die Verbindungen der Formel I und deren landwirtschaftlich
brauchbaren Salze eignen sich - sowohl als Isomerengemische
als auch in Form der reinen Isomeren - als Herbizide. Die
Verbindungen der Formel I enthaltenden herbiziden Mittel be-
kämpfen Pflanzenwuchs auf Nichtkulturflächen sehr gut, besonders
bei hohen Aufwandmengen. In Kulturen wie Weizen, Reis, Mais, Soja
und Baumwolle wirken sie gegen Unkräuter und Schadgräser, ohne
die Kulturpflanzen nennenswert zu schädigen. Dieser Effekt tritt
vor allem bei niedrigen Aufwandmengen auf.

In Abhängigkeit von der jeweiligen Applikationsmethode können die
Verbindungen der Formel I bzw. sie enthaltenden herbiziden Mittel
noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung
unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden. In Betracht kommen
beispielsweise folgende Kulturen:

Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus
officinalis, Beta vulgaris spec. altissima, Beta vulgaris
spec. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var.
napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Camellia sinensis,
Carthamus tinctorius, Carya illinoensis, Citrus limon, Citrus
sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica),
Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis
guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum,
(Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium),
Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus
lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum
usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spec., Manihot
esculenta, Medicago sativa, Musa spec., Nicotiana tabacum
(N.rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus,
Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spec., Pisum sativum,

Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre,
Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum
tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao,
Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia
5 faba, Vitis vinifera und Zea mays.

Darüber hinaus können die Verbindungen der Formel I auch in
Kulturen, die durch Züchtung einschließlich gentechnischer
Methoden gegen die Wirkung von Herbiziden tolerant sind, ver-
10 wandt werden.

Die Verbindungen der Formel I bzw. die sie enthaltenden
herbiziden Mittel können beispielsweise in Form von direkt
versprühbaren wäßrigen Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch
15 hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen
oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäube-
mitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Ver-
nebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden.
Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken;
20 sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der
erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Als inerte Hilfsstoffe kommen im Wesentlichen in Betracht:
Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt wie
25 Kerosin und Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen
oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromati-
sche Kohlenwasserstoffe, z.B. Paraffine, Tetrahydronaphthalin,
alkylierte Naphthaline und deren Derivate, alkylierte Benzole und
deren Derivate, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol
30 und Cyclohexanol, Ketone wie Cyclohexanon, stark polare Lösungs-
mittel, z.B. Amine wie N-Methylpyrrolidon und Wasser.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten,
Suspensionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergier-
35 baren Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur
Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die
Substrate als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst,
mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser
homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz,
40 Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell
Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden,
die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe (Adjuvantien) kommen die Alkali-,
45 Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B.
Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure,
sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-,

65

Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen sowie von Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins 5 bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenyl-, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylen- oder 10 Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglykoetheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder 15 gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Kiesel- 20 säuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, 25 Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Konzentrationen der Wirkstoffe der Formel I in den 30 anwendungsfertigen Zubereitungen können in weiten Bereichen variiert werden. Im allgemeinen enthalten die Formulierungen etwa von 0,001 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 95 Gew.-%, mindestens eines Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR- 35 Spektrum) eingesetzt.

Die folgenden Formulierungsbeispiele verdeutlichen die Herstellung solcher Zubereitungen:

- 40 I. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 5.02 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen alkyliertem Benzol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure 45 und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichtsteilen Wasser

66

erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

- II. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 5.04 werden in einer
5 Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon,
30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlage-
rungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctyl-
phenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von
10 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Ein-
gießen und feines Verteilen der Lösung in 100000 Gewichts-
teilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die
0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- III. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 5.07 werden in einer
15 Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon,
65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt
210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerung-
produktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl
besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung
20 in 100000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige
Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- IV. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 5.11 werden mit
3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-
25 naphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natrium-
salzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und
60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut ver-
mischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines
Verteilen der Mischung in 20000 Gewichtsteilen Wasser
30 erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs
enthält.
- V. 3 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 7.02 werden mit
97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält
35 auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.-% des Wirk-
stoffs enthält.
- VI. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 8.02 werden mit
2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure,
40 8 Gewichtsteilen Fettalkoholpolyglykolether, 2 Gewichts-
teilen Natriumsalz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-
Kondensates und 68 Gewichtsteilen eines paraffinischen
Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige
Dispersion.
45

67

VII. 1 Gewichtsteil des Wirkstoffs Nr. 5.20 wird in einer Mischung gelöst, die aus 70 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 20 Gewichtsteilen ethoxyliertem Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen ethoxyliertem Rizinusöl besteht. Man erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.

VIII. 1 Gewichtsteil des Wirkstoffs Nr. 5.26 wird in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Cyclohexanon und 20 Gewichtsteilen Wettol® EM 31 (= nichtionischer Emulgator auf der Basis von ethoxyliertem Rizinusöl; BASF AG) besteht. Man erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.

Die Applikation der Wirkstoffe der Formel I bzw. der herbiziden Mittel kann im Vorauf- oder im Nachaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

Die Aufwandmengen an Wirkstoff der Formel I betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,001 bis 3,0, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 kg/ha aktive Substanz (a.S.).

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die Hetaroylderivate der Formel I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner 1,2,4-Thiadiazole, 1,3,4-Thiadiazole, Amide, Aminophosphorsäure und deren Derivate, Aminotriazole, Anilide, Aryloxy-/Heteroaryloxyalkansäuren und deren Derivate, Benzoesäure und deren Derivate, Benzo-thiadiazinone, 2-(Hetaroyl/Aroyl)-1,3-cyclohexandione, Heteroaryl-Aryl-Ketone, Benzylisoxazolidinone, meta-CF₃-Phenyl-derivate, Carbamate, Chinolincarbonsäure und deren Derivate, Chloracetanilide, Cyclohexan-1,3-dion-derivate, Diazine, Dichlorpropionsäure und deren Derivate, Dihydrobenzofurane, Dihydrofuran-3-one, Dinitroaniline, Dinitrophenole, Diphenylether, Dipyridyle, Halogencarbonsäuren und deren Derivate, Harnstoffe, 3-Phenyluracile, Imidazole, Imidazolinone, N-Phenyl-3,4,5,6-tetrahydrophthalimide, Oxadiazole, Oxirane, Phenole, Aryloxy- und Heteroaryloxyphenoxypropionsäureester, Phenyllessigsäure und deren Derivate, 2-Phenylpropionsäure und deren Derivate, Pyrazole, Phenylpyrazole, Pyridazine, Pyridincarbonsäure und deren

Derivate, Pyrimidylether, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Triazine, Triazinone, Triazolinone, Triazolcarboxamide und Uracile in Betracht.

- 5 Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen der Formel I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt, gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner
- 10 die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

Anwendungsbeispiele

15

Die herbizide Wirkung der Heteroaryl-derivate der Formel I ließ sich durch die folgenden Gewächshausversuche zeigen:

- Als Kulturgefäße dienten Plastikblumentöpfe mit lehmigem Sand mit etwa 3,0 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden
- 20 nach Arten getrennt eingesät.

- Bei Vorauflaufbehandlung wurden die in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffe direkt nach Einsaat mittels fein verteiler Düsen aufgebracht. Die Gefäße wurden leicht beregnet, um Keimung und Wachstum zu fördern, und anschließend mit durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen waren. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt
- 25 wurde.

- Zum Zweck der Nachauflaufbehandlung wurden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm angezogen und erst dann mit den in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffen behandelt. Die Testpflanzen wurden dafür
- 35 entweder direkt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen oder sie wurden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt. Die Aufwandmenge für die Nachauflaufbehandlung betrug 0,5 oder
- 40 0,25 kg/ha a.S. (aktive Substanz).

- Die Pflanzen wurden artenspezifisch bei Temperaturen von 10 bis 25°C bzw. 20 bis 35°C gehalten. Die Versuchsperiode erstreckte sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen
- 45 gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde ausgewertet.

Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler Wachstumsverlauf.

5

Die in den Gewächshausversuchen verwendeten Pflanzen setzten sich aus folgenden Arten zusammen:

	Lateinischer Name	Deutscher Name	Englischer Name
10	Chenopodium album	Weißer Gänsefuß	lambsquarters (goosefoot)
	Echinochloa crus-galli	Hühnerhirse	barnyardgrass
	Polygonum persicaria	Flohknöterich	ladysthumb
15	Setaria faberii	Borstenhirse	giant foxtail
	Solanum nigrum	Schwarzer Nachtschatten	black nightshade
	Zea mays	Mais	Indian corn

20

Bei Aufwandmengen von 0,5 bzw. 0,25 kg/ha zeigte die Verbindung 5.12 (Tabelle 5) im Nachauflauf eine sehr gute Wirkung gegen die oben genannten mono- und dicotylen Schadpflanzen und gute Verträglichkeit in Mais.

25

30

35

40

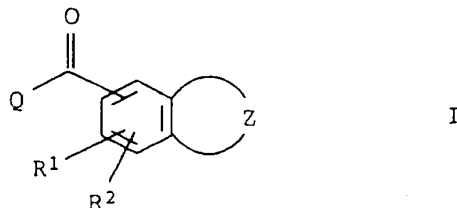
45

Patentansprüche

1. Heteroylderivate der Formel I

5

10



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

15

R¹, R² Wasserstoff, Nitro, Halogen, Cyano, Rhodano,
 Hydroxy, Mercapto, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl,
 C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy,
 C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Alkinyl-
 oxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio,
 C₂-C₆-Alkenylthio, C₂-C₆-Alkinylthio, C₁-C₆-Alkyl-
 sulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl, C₂-C₆-Alkenyl-
 sulfinyl, C₂-C₆-Alkinylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl,
 C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₂-C₆-Alkenylsulfonyl,
 C₂-C₆-Alkinylsulfonyl, C₁-C₆-Alkoxysulfonyl,
 C₁-C₆-Halogenalkoxysulfonyl, C₂-C₆-Alkenyloxy-
 sulfonyl, C₂-C₆-Alkinyloxysulfonyl, Phenyl, Phenyl-
 oxy, Phenylthio, Phenylsulfinyl oder Phenylsulfonyl,
 wobei die fünf letztgenannten Substituenten partiell
 oder vollständig halogeniert sein können und ein bis
 drei der folgenden Gruppen tragen können:
 Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogen-
 alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy;

30

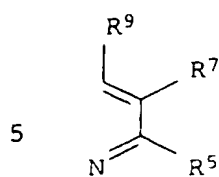
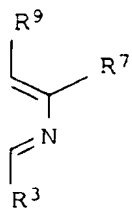
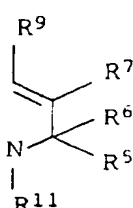
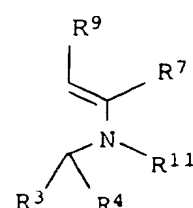
35

Z

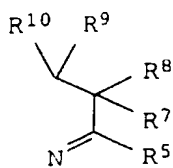
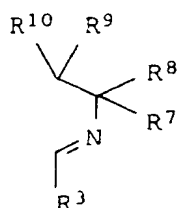
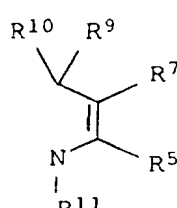
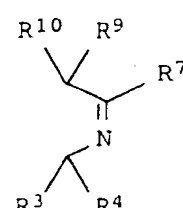
ein Baustein aus der Gruppe Z¹ bis Z¹²

40

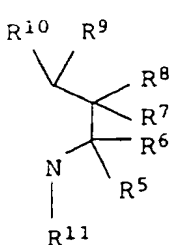
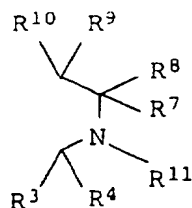
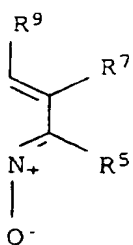
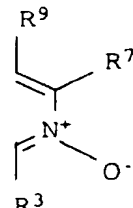
45

Z¹Z²Z³Z⁴

10

Z⁵Z⁶Z⁷Z⁸

20

Z⁹Z¹⁰Z¹¹Z¹²

30

wobei

R³, R⁵, R⁷, R⁹

35

40

45

Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkynyl, C₂-C₄-Alkenyloxy, C₂-C₄-Alkinyloxy, C₂-C₄-Alkenylthio, C₂-C₄-Alkynylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₂-C₄-Alkenylsulfinyl, C₂-C₄-Alkynylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₂-C₄-Alkenylsulfonyl, C₂-C₄-Alkynylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxysulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkoxysulfonyl, C₂-C₄-Alkenyloxysulfonyl, C₂-C₄-Alkinyloxysulfonyl, -NR¹²R¹³, -CO₂R¹², -CONR¹²R¹³, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylsulfinyl oder Phenylsulfonyl bedeuten, wobei die fünf letztgenannten Substituenten partiell oder vollständig halogeniert sein können und ein bis drei der folgenden Gruppen tragen können:

72

Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl,
C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogen-
alkoxy;
sowie die unter R⁴ genannten Reste;

5

R⁴, R⁶, R⁸, R¹⁰

Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogen-
alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy,
C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylthio
bedeuten;

10

oder

eine -CR³R⁴-, -CR⁵R⁶-, -CR⁷R⁸-, -CR⁹R¹⁰-Einheit durch C=O
oder C=NR¹³ ersetzt sein kann;

15

R¹¹ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl,
C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkyl-
carbonyl, C₁-C₆-Halogenalkylcarbonyl, -CO₂R¹²,
-CONR¹²R¹³ oder SO₂R¹² bedeutet;

20

R¹² Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl,
C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl oder Phenyl be-
deutet, wobei der letztgenannte Rest partiell
oder vollständig halogeniert sein kann und ein
bis drei der folgenden Reste tragen kann:
Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl,
C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogen-
alkoxy;

25

30

R¹³ C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyl-
oxy, C₃-C₆-Alkinyloxy oder ein unter R¹² genann-
ter Rest bedeutet;

35

Q ein gegebenenfalls substituierter in 2-Stellung ver-
knüpfter Cyclohexan-1,3-dionring;

sowie deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze.

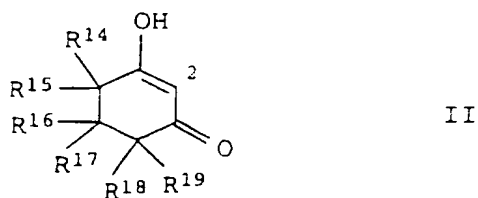
40

45

73

2. Heteroylderivate der Formel I, nach Anspruch 1, in der

Q ein in 2-Stellung verknüpfter Cyclohexan-1,3-dionring der Formel II



wobei

R¹⁴, R¹⁵, R¹⁷ und R¹⁹ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl stehen;

R¹⁶ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₃-C₄-Cycloalkyl steht, wobei die beiden letztgenannten Gruppen gegebenenfalls einen bis drei der folgenden Substituenten tragen können:
Halogen, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkoxy;

oder

für Tetrahydropyran-3-yl, Tetrahydropyran-4-yl, Tetrahydrothiopyran-3-yl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 1,3-Oxathiolan-2-yl, 1,3-Oxathian-2-yl, 1,3-Dithiolan-2-yl oder 1,3-Dithian-2-yl steht, wobei die 6 letztgenannten Reste gegebenenfalls durch ein bis drei C₁-C₄-Alkylreste substituiert sein können;

R¹⁸ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl steht;

oder

R¹⁶ und R¹⁹ gemeinsam eine Bindung oder einen drei- bis sechsgliedrigen carbocyclischen Ring bilden ;

oder

die -CR¹⁶R¹⁷-Einheit durch C=O ersetzt sein kann.

74

3. Heteroaryl-derivate der Formel I nach den Ansprüchen 1 bis 2, wobei CR^9R^{10} nicht $C=O$ oder $C=NR^{13}$ bedeutet, wenn Z gleich Z^9 ist und das "OCO-Fragment" para zum Stickstoff des Bausteines Z steht.

5

4. Heteroaryl-derivate der Formel I nach den Ansprüchen 1 bis 3, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

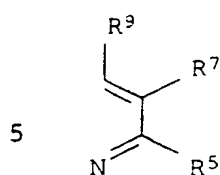
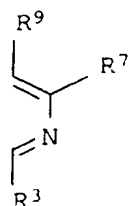
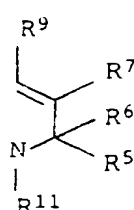
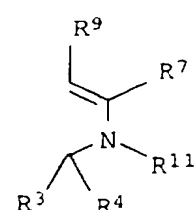
- 10 R^1, R^2 Wasserstoff, Nitro, Halogen, Cyano, Rhodano, Hydroxy, Mercapto, C_1-C_6 -Alkyl, C_1-C_6 -Halogenalkyl, C_2-C_6 -Alkenyl, C_2-C_6 -Alkynyl, C_1-C_6 -Alkoxy, C_1-C_6 -Halogenalkoxy, C_2-C_6 -Alkenyloxy, C_2-C_6 -Alkynyloxy, C_1-C_6 -Alkylthio, C_1-C_6 -Halogenalkylthio, C_2-C_6 -Alkenylthio, C_2-C_6 -Alkynylthio, C_1-C_6 -Alkylsulfinyl, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfinyl, C_2-C_6 -Alkenylsulfinyl, C_2-C_6 -Alkynylsulfinyl, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl, C_1-C_6 -Halogenalkylsulfonyl, C_2-C_6 -Alkenylsulfonyl, C_2-C_6 -Alkynylsulfonyl, C_1-C_6 -Alkoxysulfonyl, C_1-C_6 -Halogenalkoxysulfonyl, C_2-C_6 -Alkenyloxy-sulfonyl, C_2-C_6 -Alkynyloxy-sulfonyl, Phenyl, Phenyl-oxy, Phenylthio, Phenylsulfinyl oder Phenylsulfonyl, wobei die fünf letztgenannten Substituenten partiell oder vollständig halogeniert sein können und ein bis drei der folgenden Gruppen tragen können:
- 25 Nitro, Cyano, Hydroxy, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy;

30 Z ein Baustein aus der Gruppe Z^1 bis Z^{12}

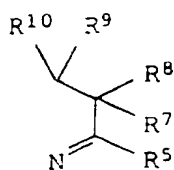
35

40

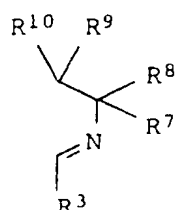
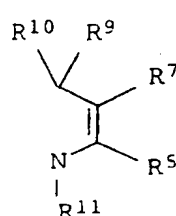
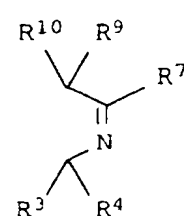
45

Z¹Z²Z³Z⁴

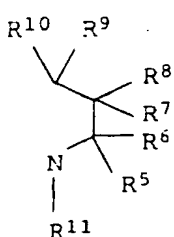
10



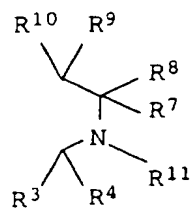
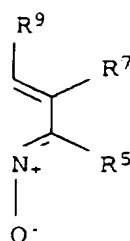
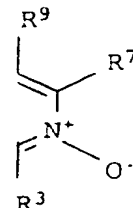
15

Z⁶Z⁷Z⁸

20



25

Z¹⁰Z¹¹Z¹²

30

wobei

R³, R⁵, R⁷, R⁹

35

Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, C₂-C₄-Alkenyloxy, C₂-C₄-Alkinyl-oxy, C₂-C₄-Alkenylthio, C₂-C₄-Alkinylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfinyl, C₂-C₄-Alkenylsulfinyl, C₂-C₄-Alkinylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkylsulfonyl, C₂-C₄-Alkenylsulfonyl, C₂-C₄-Alkinylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxysulfonyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy-sulfonyl, C₂-C₄-Alkenyloxysulfonyl, C₂-C₄-Alkinyloxysulfonyl, -NR¹²R¹³, -CO₂R¹², -CONR¹²R¹³, Phenyl, Phenoxy, Phenylthio, Phenylsulfinyl oder Phenylsulfonyl bedeuten, wobei die

45

76

fünf letztgenannten Substituenten partiell oder vollständig halogeniert sein können und ein bis drei der folgenden Gruppen tragen können:

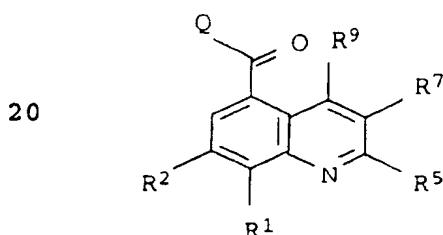
- 5 Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl,
C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogen-
alkoxy;
- R⁴, R⁶, R⁸, R¹⁰
Wasserstoff;
- 10 R¹¹ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl,
C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Alkyl-
carbonyl, C₁-C₆-Halogenalkylcarbonyl, -CO₂R¹²,
-CONR¹²R¹³ oder SO₂R¹² bedeutet;
- 15 R¹² Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl,
C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl oder Phenyl be-
deutet, wobei der letztgenannte Rest partiell
oder vollständig halogeniert sein kann und ein
20 bis drei der folgenden Reste tragen kann:
Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl,
C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogen-
alkoxy;
- 25 R¹³ C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₃-C₆-Alkenyl-
oxy, C₃-C₆-Alkynyloxy oder ein unter R¹² genann-
ter Rest bedeutet;
5. Heteroylderivate der Formel I nach den Ansprüchen 1 bis 4,
30 wobei die Variable Z die Bedeutung Z¹, Z², Z¹¹ oder Z¹² hat.
6. Heteroylderivate der Formel I, nach den Ansprüchen 1 bis 4,
wobei die Variable Z die Bedeutung Z³, Z⁴, Z⁵, Z⁶, Z⁷ oder Z⁸
hat.
- 35 7. Heteroylderivate der Formel I, nach den Ansprüchen 1 bis 4,
wobei die Variable Z die Bedeutung Z⁹ oder Z¹⁰ hat.
8. Heteroylderivate der Formel I, nach den Ansprüchen 1 bis 7,
40 in der
- R¹ Nitro, Halogen, Cyano, Rhodano, Hydroxy, Mercapto,
C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₂-C₆-Alkenyl,
C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy,
45 C₂-C₆-Alkenyloxy, C₂-C₆-Alkynyloxy, C₁-C₆-Alkylthio,
C₁-C₆-Halogenalkylthio, C₂-C₆-Alkenylthio, C₂-C₆-Alkynyl-
thio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfinyl.

77

- C₂-C₆-Alkenylsulfinyl, C₂-C₆-Alkinylsulfinyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkylsulfonyl, C₂-C₆-Alkenylsulfonyl, C₂-C₆-Alkinylsulfonyl, C₁-C₆-Alkoxysulfonyl, C₁-C₆-Halogenalkoxysulfonyl, C₂-C₆-Alkenyloxysulfonyl, C₂-C₆-Alkinyloxysulfonyl, Phenyl, Phenyloxy, Phenylthio, Phenylsulfinyl oder Phenylsulfonyl, wobei die fünf letztgenannten Substituenten partiell oder vollständig halogeniert sein können und ein bis drei der folgenden Gruppen tragen können:
 Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy bedeuten, und

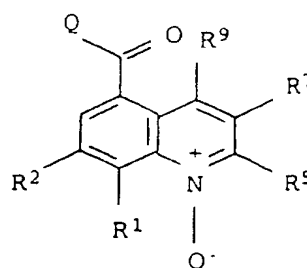
R² für Wasserstoff oder einen unter R¹ genannten Rest steht.

9. Heteroylderivate der Formel Ia, nach den Ansprüchen 1 bis 5, sowie deren N-Oxide (Formel Ia')



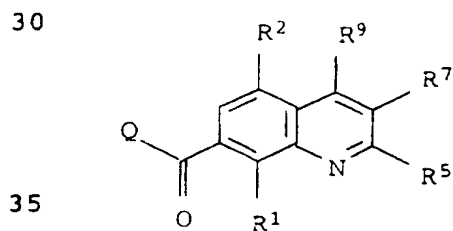
25

Ia



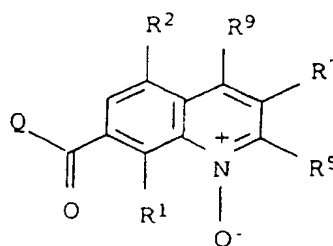
Ia'

10. Heteroylderivate der Formel Ib, nach den Ansprüchen 1 bis 5, sowie deren N-Oxide (Formel Ib')



35

Ib

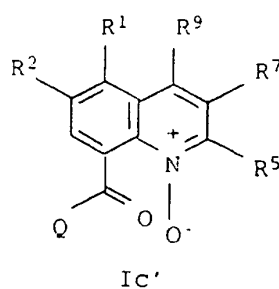
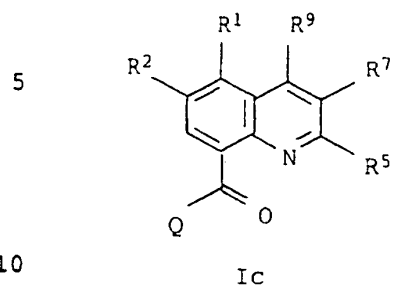


Ib'

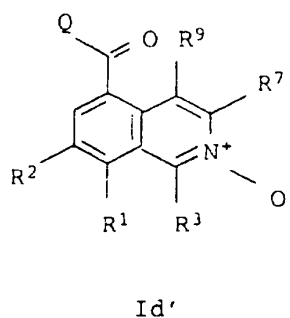
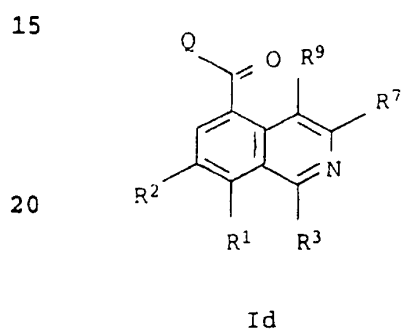
40

45

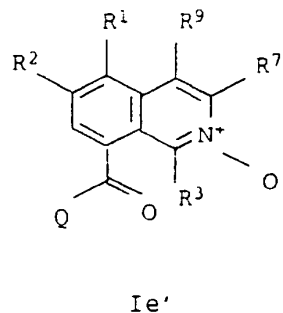
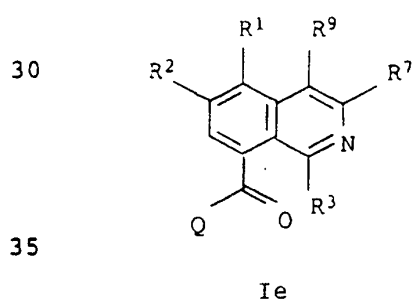
11. Heteroylderivate der Formel Ic, nach den Ansprüchen 1 bis 5, sowie deren N-Oxide (Formel Ic')



12. Heteroylderivate der Formel Id, nach den Ansprüchen 1 bis 5, sowie deren N-Oxide (Formel Id')

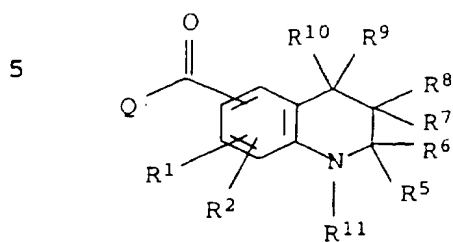


13. Heteroylderivate der Formel Ie, nach den Ansprüchen 1 bis 5, sowie deren N-Oxide (Formel Ie')

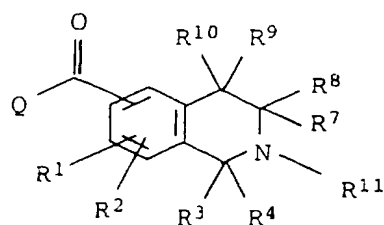


79

14. Hetaroylderivate der Formel If (mit $Z = Z^9$) oder Ig (mit $Z = Z^{10}$), nach den Ansprüchen 1 bis 4 oder 7,

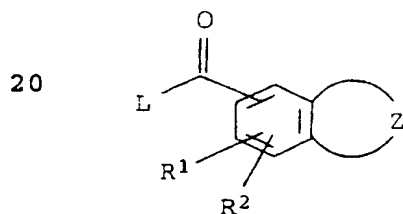


If

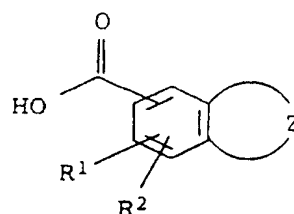


Ig

15. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man das gegebenenfalls substituierte Cyclohexan-1,3-dion mit einer aktivierten Carbonsäure IIIa oder mit einer Carbonsäure IIIb,



IIIa



IIIb

- wobei die Variablen R^1 , R^2 und Z die unter Anspruch 1 genannte Bedeutung haben und L für eine nucleophil verdrängbare Abgangsgruppe steht, acyliert und das Acylierungsprodukt in Gegenwart eines Katalysators zu den Verbindungen I umlagert.

16. Herbizides Mittel, enthaltend eine herbizid wirksame Menge mindestens eines Hetaroylderivates der Formel I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I, gemäß den Ansprüchen 1 bis 14, und mindestens einen inerten flüssigen und/oder festen Trägerstoff sowie gewünschtenfalls mindestens einen oberflächenaktiven Stoff.

17. Verfahren zur Herstellung von herbizid wirksamen Mitteln gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge mindestens eines Hetaroylderivats der Formel I oder eines landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I, gemäß den Ansprüchen 1 bis 14 und mindestens einen inerten flüssigen und/oder festen Trägerstoff sowie gewünschtenfalls mindestens einen oberflächenaktiven Stoff mischt.

80

18. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs,
dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge
mindestens eines Hetaroylderivats der Formel I oder eines
landwirtschaftlich brauchbaren Salzes von I, gemäß den
5 Ansprüchen 1 bis 14, auf Pflanzen, deren Lebensraum oder
auf Samen einwirken läßt.
19. Verwendung der Hetaroylderviate der Formel I und deren land-
wirtschaftlich brauchbaren Salze gemäß den Ansprüchen 1 bis
10 14 als Herbizide.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal (Application No

PCT/EP 97/04894

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D215/14 A01N43/42 C07D215/18 C07D215/36 C07D217/22
C07D215/22 C07D215/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	EP 0 283 261 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 21 September 1988 cited in the application * pages 10, 21 *	1, 16
A	EP 0 563 817 A (HOECHST AG) 6 October 1993 see claims	1, 16

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 1998

Date of mailing of the international search report

30/01/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bijlen, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In Application No
PCT/EP 97/04894

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 283261 A	21-09-88	AT 110067 T	15-09-94
		AU 603648 B	22-11-90
		AU 1311388 A	22-09-88
		AU 1328088 A	24-11-88
		DE 3851073 D	22-09-94
		DE 3851073 T	02-03-95
		EP 0283152 A	21-09-88
		ES 2058257 T	01-11-94
		JP 63264542 A	01-11-88
		JP 1006256 A	10-01-89
		JP 2579663 B	05-02-97
		US 5426091 A	20-06-95
		US 4912262 A	27-03-90
		US 5563115 A	08-10-96
		US 5041681 A	20-08-91
		US 5098464 A	24-03-92
		US 5210312 A	11-05-93
		US 5250501 A	05-10-93
EP 563817 A	06-10-93	CA 2093105 A	01-10-93
		CN 1077449 A	20-10-93
		JP 6065135 A	08-03-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International les Aktenzeichen

PCT/EP 97/04894

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07D215/14 A01N43/42 C07D215/18 C07D215/36 C07D217/22
C07D215/22 C07D215/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	EP 0 283 261 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 21. September 1988 in der Anmeldung erwähnt * Seite 10, 21 *	1, 16
A	EP 0 563 817 A (HOECHST AG) 6. Oktober 1993 siehe Ansprüche	1, 16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Januar 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/01/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bijlen, H

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

in 15 Aklanzzeichen

PCT/EP 97/04894

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 283261 A	21-09-88	AT 110067 T	15-09-94
		AU 603648 B	22-11-90
		AU 1311388 A	22-09-88
		AU 1328088 A	24-11-88
		DE 3851073 D	22-09-94
		DE 3851073 T	02-03-95
		EP 0283152 A	21-09-88
		ES 2058257 T	01-11-94
		JP 63264542 A	01-11-88
		JP 1006256 A	10-01-89
		JP 2579663 B	05-02-97
		US 5426091 A	20-06-95
		US 4912262 A	27-03-90
		US 5563115 A	08-10-96
		US 5041681 A	20-08-91
		US 5098464 A	24-03-92
		US 5210312 A	11-05-93
		US 5250501 A	05-10-93
EP 563817 A	06-10-93	CA 2093105 A	01-10-93
		CN 1077449 A	20-10-93
		JP 6065135 A	08-03-94